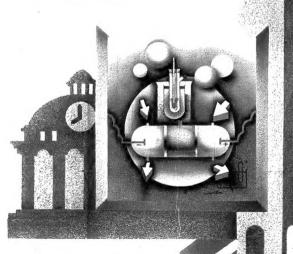


## أسس الكيمياء الفيزيائية

(7)

الدكتور/ أحمد مدحت إسلام

الدكتور/ مصطفى محمود عمارة







# أسس الكيمياء الفيزيائية

دكتور مصطفى محمود عمارة أستاذ الكيمياء الفيزيائية يكلية العلوم جامعة الأزهر دكتور (حهد هدحت إسلام عميد كلية العلوم سابقا وأستاذ الكيمياء بكلية العلوم جامعة الأزهر

الطبعة الأولى 1819هـ / 1999م

ملتزم الطبع والنشر دار الفكر الحربي

٩٤ شارع عباس العقاد . مدينة نصر . القاهرةِ. ت: ٢٧٥٢٧٣٥ . فاكس: ٣٧٥٢٧٣٥

١٤٥ أحمد مدحت إسلام.

أح أس أسس الكيمياء الفيزيائية/ أحمد مدحت إسلام، مصطفى محمود عمارة. \_ القاهرة: دار الفكر العربي، ١٩٩٩.

٣١٢ ص: إيض؛ ٢٤ سم.

يشتمل على ثبت بالعناصر الكيميائية . تدمك: ٧ \_ ١٢١٧ \_ ١ - ٩٧٧ .

١ - الكيمياء الفيزيائية. أ - مصطفى محمود عمار

مؤلف مشارك. ب\_العنوان.

نصمیم وإخراج فنی هخی الدین فتحی الشلودی ©©©©©©©©©©©©

## تقديم

يشتمل كـتاب أسس الكيمياء الفـيزيائية على أغلب المعلومات التى يحتــاج إليها الدارس لهذا الفرع من فروع الكيــمياء فى المراحل الجامعية الأولــى فى مختلف الكليات العملية والمعاهد العلمية الآخرى المناظرة لهها.

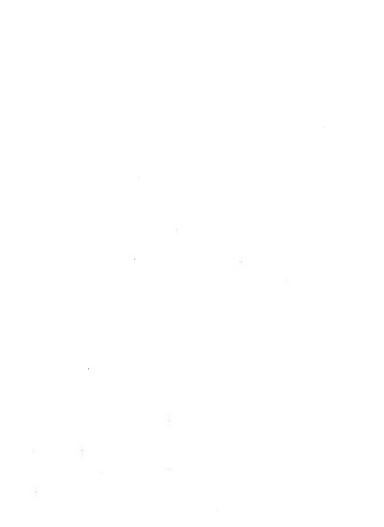
ويحتوى الكتباب على شرح واف للنظريات والقوانين التي تحكم التنفيرات الفيزيائية والحالة السائلة، والحالة الطبة السائلة، والحالة الصلبة، وذلك في لغة عربية مبسطة. كذلك أوردنا للطالب اللفظ الاجنبي المقابل لكل مصطلح عربي حتى يسهل عليه الاطلاع على المراجع الاجنبية التي قد يحتاج إليها في دراساته القادمة.

ويتضمن الكتاب شرحا للقوانين المختلفة للغازات، وأنواع المحاليل، وقاعدة الطور، والكيمياء الحوارية، والانزان الكيميائي، والانزان الأيوني وأساسيات الديناميكا الحرارية وغيرها، كما يشتمل على بعض المتطبيقات للمعادلات الرياضية، وذلك عن طريق بعض الأمشلة للحلولة لمساعدة الطالب على تفهم مختلف القوانين والعلاقات القائمة بينها.

ونرجو أن يكون هذا الكـتاب عونا لكل من الطالب والأسـتاذ، وأن يسد حــاجة المكتبة العربية إلى وجود مراجع باللغة العربية في هذا الفرع من العلم.

والله ولي التوفيق ٢

المؤلفان



# المكتويات

الصفحة	الموضوع
*	تقليم
	الباب الأول
04-11	الحالة الغازية للمادة
	قوانين الغازات _ قانون بويل _ قانون شارل _ قانون الحجم
	الثابت _ المقانون العام للغازات _ ثابت الغاز _ إيجاد قيمة
	الشابت العمام للغازات _ قمانون أفسوجادرو _ قمانون دالتمون
	للضغوط الجـزئية ـ قانون جراهام للانتشار ـ النظريــة الحركية
	للغازات ـ المعـادلة الحركيـة للغازات ـ اشـتقاق قـوانين الغاز
	المثالي من المعادلة الحركية _ الجدار التربيعي لمربع السرعة _
	متوسط المسار الحسر _ قطر التصادم _ عدد الاصطدامات _
	الحيود عن سلوك الغاز المثالي _ أسباب حيود الغازات عن
	السلوك المثالي _ مدى صلاحية معادلة فان درفالس _ الظواهر
	الحرجة _ الثوابت الحرجة للغاز ومعادلة فان درفالس _ الحرارة
	النوعية للغازات _ تأثير جول طومسون _ إسالة الغازات _ إ
	طريقة بكتيت _ طريقة لندهامبسون _ طريقة كلودهيلان.
	الياب الثاني
V1.09	الحالة السائلة
	خواص السوائل _ الضغط البخارى _ الحرارة الكامنة للتبخر _
	نقطة الغليان ـ درجة الحوارة الحرجة ـ التوتر السطحي ـ
	اللزوجة ـ تعيين معامل المزوجة ـ معادلة كالاوزيوس
	وكلابيرون.
	و در پیرون.
	الباب الثالث
A1. Y0	الحالة الحامدة
7102 70	الضغط النخاري للمواد الحامدة _ الحرارة النبوعة للموادل
	الصبغط البحازي للمواد احتامله باحرازه السوحة للبموادان

الجامدة \_ المواد البسلورية واللابلورية \_ التسركسيب الداخلى للبلورات \_ البلورات الجزيئية \_ البلورات الأيونية \_ البلورات الذرية \_ البلورات الفلزية \_ التشابه البلورى \_ تعدد الأشكال \_ البلورة ووحدة الجلية .

الباب الرابع

قاعدة الطور

الطور \_ المركّبة \_ درجة الحرية \_ قاعدة الطور \_ اتزان الماء في أطواره المختلفة \_ تفكك كربونات الكالسيوم \_ هدرات الأملاح \_ الأنظمة المكثفة \_ نظام البزموت والكادميوم \_ نظام الملح والماء \_ أنظمة ليس لها نقط تصلد.

> الباب الخامس المحاليل

طرق التعبير عن الذوبانية ـ محاليل الغازات في الغازات محاليل الغازات في السوائل ـ تاثير الضغط ـ تأثير الحرارة ـ تأثير وجود مـ ذاب عامرار غاز آخر في تأثير وجود مـ ذاب ـ طرد غاز ذائب بإمـ رار غاز آخر في المحالول - محاليل السوائل السوائل السوائل السوائل السوائل ذات الحيود المجب ـ المحاليل ذات الحيود المجب ـ المحاليل ذات الحيود الساب ـ تقطير المحاليل التنائية المتجانسة ـ السوائل غير تامة الامتزاج ـ السوائل عديمة الامتزاج ـ الانتشار والتوزيع في أنظمة السوائل في مـ ذيب ـ في السوائل ـ تعـين تفـكك أو تجـ مع المذاب في مـ ذيب ـ خربانية المواد الصلبة في السوائل ـ طبيعة المذيب والمذاب ـ تأثير درجة الحرارة ـ محاليل المواد الصلبة خي المحراط التي تؤثر على حجم الجسيمات ـ تأثير درجة الحرارة ـ محاليل المواد الصلبة حن التحد والذوبان لملح الطعام.

04.50

171.47

### الموضوع

الباب السادس

121.170

الخواص المترابطة للمحاليل المخففة

ي أراد الخاصة بالأغشية شبه المنفذة ـ نظرية المنسودية - الأسمورية - النظريات الخاصة بالأغشية شبه المنفذة ـ نظرية المنخل - نظرية المحلول ـ نظرية البخار ـ قوانين الضغط الاسمورى ـ تعيين الوزن الجنوبي للمذاب بالانخفاض في الفسغط البخارى للمحلول ـ قياس الضغط البخارى للمحلول ـ ارتفاع درجات غليان المحاليل ـ درجات تجمد المحاليل ـ تعيين الانخفاض في درجات الغليان ودرجات التحمد ـ التنغير الشاذ في درجات الغليان ودرجات التحمد .

الباب السابع

104-117

الكيمياء الحرارية النوعية \_ السعة الحرارية \_ السعر الحرارى \_ حرارة النوعية \_ السعة الحرارية \_ السعر الحرارى \_ حرارة التفاعل \_ تغير الحجم أو الضغط \_ الحالة الطبيعية للمواد \_ تأثير حرارة اللفوبان على حرارة الثفاعل \_ درجة الحرارة \_ حرارة الثفاعل \_ درجة الحرارة - حرارة الثوبان \_ حرارة التكوين \_ حرارة التعادل \_ حرارة الاحتراق \_ حرارة تكوين أو كسر الرابطة \_ طرق حساب حرارة التفاعل .

الباب الثامن

أساسيات الديناميكا الحرارية

النظام \_ الطور أو الحالة \_ الطاقة \_ الحرارة النوعية المولارية \_ الشــغل \_ الفــانون الأول للديـنامــيكا الحــرارية \_ الإنشــالبي \_ التلقائية في العــمليات الكيميائية \_ الإنتــروبي \_ القانون الثاني للديناميكا الحرارية \_ التغيــر في الطاقة الحرة لجيبس \_ القانون الثالث للديناميكا الحرارية .

ERRAP.

174-104

### الموضوع

الباب التاسع

141-141

Y17-140

71A. 719

الاتزان الكيميائي كل الاتزان الكيم

الاتزان الكيميائي في الأنظمة غير المتجانسة \_ العلاقة بين \_ Kc ، Kp \_ الاتزان الكيميائي في الأنظمة السائلة \_ تفكك هدرات الأملاح \_ مبذأ لوشاتليه على الانظمة الفيزيائية \_ تطييق مبذأ لوشاتليه على الاتزانات الانظمة الفيزيائية \_ تطييق مبذأ لوشاتليه على الاتزانات الكيميائية \_ تأثير درجة الحرارة \_ تأثير الضغط \_ تأثير التركيز أو الضغوط الحزئة في المواد الغازية .

الياب العاشر

الاتزان الأيوني

الاتزان الأيونى المتجانس ـ تأيين الأحمـاض الضعيفة فى المحاليل ـ تأين الماء ـ تـأين القواعد الضحيفة ـ تأثير الأيون المشترك ـ الدلائل ـ المحاليل المنظمة ـ التحلل المائى للأملاح ـ الاحماض عديدة البروتون ـ الاتزان الايـونى غير المتجانس ـ حاصل الإذابة.

الباب الحادي عشر

الكيمياء الكهربائية

الموصلات الفلزية - التـوصـيل الإلكتـروليـتى - التـحليل الكهربائى - الخلية الكهربائى - الخلية الكهربائى - الخلية الفولطية - القور الفولطية - القور الفوة الدافعة الكهربائية - جهد الأقطاب - التغير في طاقة جيبس الحرة والقوة الدافعة الكهربائية - العلاقة بين ثابت انزان النفاعل والقوة الدافعة الكهربائية - تأثير الـتركيز على القوة الدافعة الكهربائية للخلية .

A .

الباب الثاني عشر (الحالة الغروانية

Y3Y. Y14

ع لأنواع المحاليل الغروانية للطرق تحضير الغروانيات . طرق الانتشار . التفتيت الميكانيكي .. إزالة عامل التجمع .. إضافة عامل تجزئة \_ التفتيت بالكهرباء \_ التفتيت الكهروكيميائي \_ استخدام الموجات فوق الصوتية \_ طرق التكشف \_ الاختزال \_

التحلل المائمي \_ التبادل المزدوج \_ الطريقة الكهر بائسة \_ تبادل المذيب \_ التفكك بالضوء له تنقية المحاليل الغروانية \_ الفصل الغشائي \_ الفصل الغشائي بالكهرباء \_ التي شبح الفائق \_ حالخواص البعامة للمحاليل الغروانية \_ الخواص الضوئية \_ الخيراص الحركمة والحركة السراونية \_ الخيراص الكهربائسة والإلكت وفورية \_ مصدر شحنات الجسيمات الغروانية \_ الامتزاز السطحي \_ ترسب الغروانيات.

الباب الثالث عشد

الكيناتكة الكيميائية

العوامل التي تـؤثر على سرعة التـفاعل الكيـميائي ـ مـعدل سرعة التفياعل \_ العلاقة بين معدل سرعة التفياعل والتركيز \_ رتبة التفاعل . أسلوب البدراسة الكينائيكية . تعين معدل سرعية التفاعل \_ الطريقة التفاضلية \_ الطريقة التكاميلية \_ تفاعلات برتبة الصفر \_ التفاعلات أحادية الرتبة \_ فيترة عمر النصف للتفاعل \_ التفاعلات ثنائية الرتبة \_ تأثير درجة الحرارة على معدل سرعة التفاعل.

> الباب الرابع عشر الحفز

YAY\_YAY

777-127

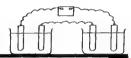
الحفيز المتجانس \_ الحيفز غير المتجانس \_ النظريات الخياصة بكيفية عمل الحافر \_ نظرية المركبات الوسيطة \_ نظرية الجو

الصفحة	الموضوع
	المكثف _ المواد التي تساعد على تنشيط الحافز _ المواد التي
	تعمل على تثبيط الحافز _ الحفز الذاتي _ الإنزيمات.
444	بعض الثوابت الهامة في الكيمياء الفيزيائية
74-	أسئلة ومسائل على باب الغازات.
797	أسئلة ومسائل على باب الحال السائلة
794	أسئلة ومسائل على باب الحالة الجامدة
191	أسئلة ومسائل على باب للحاليل
140	أسئلة ومسائل على باب الخواص المترابطة
747	أسئلة ومسائل على باب الكيمياء الحرارية
YAA	أسئلة ومسائل على باب الديناميكا الحرارية
۳	أسئلة ومسائل على باب الاتزان الكيميائى
٧-٢	أسئلة ومسائل على باب الاتزان الأيوني
4-8	أسئلة ومسائل على باب الكيمياء الكهربائية
4-1	أسنلة ومسائل على باب الكيناتيكية الكيميائية
4.4	العناصر الكيميائية
	1. 5

### الباب الأول

#### الحالة الغازبة للمادة

#### The Gaseous State of Matter



توجد المادة على هيئة حالات ثلاث، هى الحـالة الغازية، والحالة السائلة، والحالة الجامدة أو الصلبة.

وتتوقف الحالة التى توجد عليها المادة على عاملين رئيسيين هما الضغط ودرجة الحرارة، ومثال ذلك أن الماء يكون على هيئة جليد فى درجات الحرارة المنخفضة، ويوجد على هيئة سائل فى درجات الحرارة المتوسطة، ويكون على هيئة بخار أو غاز فى درجات الحرارة العالية.

وتتميز الحالة الغازية للمادة بأن جزيئات الغازات تكون بعيدة بعضها عن بعض ثما يقلل من قـوى التجاذب بينها، وهي شديدة الحساسية لكل تغـير في الضغط أو في درجات الحرارة، وتـحرك جزيئاتها في حركة عشـوائية ويسرعات عالية جدا بحيث تشـغل أي حيز توضع فيه مهما كـانت قلة عدد جزيئات الغاز، ويعتبر حجم الغاز هو حجم الإناء الموجود فيه.

وتنقسم الغازات إلى نوعين، النوع الأول منها يعرف باسم الغازات المثالية "Ideal Gases" وهي الغازات المثالية "Tdeal Gases" وهي الغازات التي تتبع مجموعة قوانين الغازات في ظروف قياسية واسعة المدى. ويعرف النوع الثاني من الغازات باسم العغازات الحقيقية "Real Gases"، وهي الغازات التي تتبع قوانين الغازات في ظروف محددة من الضغط ودرجة الحرارة، وغالبا ما يكون ذلك عند الضغوط المنخفضة وعند درجات الحرارة العالية، وهي تحيد عن هذه القوانين تحت الضغوط العالية وعند درجات الحرارة المنخفضة.

وتتشابه جميع الغازات فى سلوكها، وفى عدم وجود شكل ثابت أو حجم معين لها، وهى تتصف بصغر كثافتها وقلة لزوجتها مما يؤدى إلى سهولة انتشارها وقدرتها على ملء الفراغ أو الإناء الحاوى لها. وقوة التجاذب بين جزيئات الغازات تكاد لا تذكر، وتـعتبر مهملة تقريبا، ويمكن لجميع الغازات أن يمتـزج بعضها ببعض امتزاجا تامـا ولا يكون بينها حدود فاصلة وهي لذلك تكون معا مخاليط متجانــة.

#### قوانين الغازات،

تتميز الغازات بحساسية حجومها للتغييرات التي تحدث في درجة الحرارة أو في الضغوط الواقع عليها، وتحكم هذه التغيرات قوانين خاصة تعرف باسم قوانين الغازات، وتنطبق هذه القوانين تماما على ما يعرف بالغاز المثالي ولكنها تنطبق في حدود معينة على الغازات الحقيقية.

وبالنسبة للمتغيرات الشلائة، وهى الضغط، ودرجة الحرارة، والحجم، فإنه يلزم إيقاء واحد منها ثابتــا حتى يمكن استنباط تأثير المتضــير الثانى على المتغير الشــالث، وفيما يلى وصف للقوانين التي تبين صلوك الغاز تجاه هذه المتغيرات.

#### قانون بویل Boyle's Law:

توصل العالم الإنجليزى روبرت بويل عام ١٦٦٢م إلى هذا القانون من بعض التجارب التى كان يجريها على الغازات، وهو يبين العلاقة بين حجم الغاز والضغط الواقع عليه عند ثبات درجة الحوارة.

وينص قانون بويل على أنه: (عند ثبات درجـة الحرارة، يتنــامـب حجم مــقدار معين من الغاز مع الضغط الواقع عليــه تناسبا عكسيا،، ويمكن التعبيــر عنه رياضيا كما يلي:

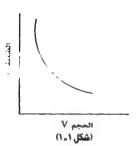
$$V_{\infty} = \frac{1}{P}$$
 عند ثبات درجة الحرارة فإن

PV = K

حيث V هي حجم الغاز، وP ضغط الغاز، وK ثابت.

أى أن حاصل ضرب قيمة حجم الغاز فى ضغطه يساوى مقدارا ثابتا بشرط ثبات درجة الحرارة.

ويمكن تمثيل قــانون بويل بالشكل رقم (١ ـ ١)، ويمثل هذا المنحنى التغيــر المثالى لحــجم الغاز مع ضــفطه عند ثبات درجــة الحرارة. ويــطلق على الغاز الذي يتــبع هذه العلاقة اسم الغاز المثالي Ideal Gas.



وإذا فرضنا آننا بدأتا بكتلة معينة من  $P_1$  فرضنا آننا بدأتا بكتلة معينة من  $P_1$  ثم تغيرت حالة هذه الكتلة الغبازية من الحجم  $V_1$  إلى خدم  $V_2$  سبب تغيير الضغط من  $P_1$  إلى  $P_2$  نتيد صبد تصود من  $P_3$ 

$$P_1V_1 = P_2V_2 = K$$

بشرط ثبات درجة الحموارة في أثناء هذا التغد.

#### قانون شارل Charle's Law:

تتمـــدد جميع المواد عند تــــخينها، ويتفـــاوت هذا التمدد من مـــادة إلى أخرى، ولكن هذا التمدد يكون ملحوظا بصفة خاصة فى حالة الغازات.

وفى عام ١٧٨٧م وضع العالم الفرنسى «شارل» قانونا يعبر عن تغير حجم الغاز مع درجة الحرارة عند ثبـات الضغط. وينص قانون شارل على أنه: «عـند ثبات الضغط يتناسب حجم كتلة معينة من الغاز تناسبا طرديا مع درجة الحرارة المطلقة».

وقد توصل إلى نفس النتيجة عالم فرنسى آخر هو «جاى لوساك»، ولذلك يسمى هذا القانون أحيانا بقانون شارل وجاى لوساك.

ويعبر هذا القانون رياضيا كما يلى:

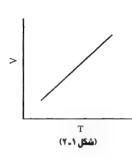
V ∝ T

كما يمكن تمثيله بالرسم البياني الموضح في (شكل  $\Upsilon$ ) حيث V = - حجم كتلة معينة من الغاز، أي أن كتلة الغاز ثابتة، T = درجة الحرارة المطلقة، K = ثابت يعتمد على كل من ضغط الغاز وكتلته.

ويمكن أن يأخذ قانون شارل الصورة التالية:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = K$$

11



ويتضح من ذلك أن المنحنى الذي نحصل عليه برسم قيم الحجم (٧) مقابل درجات الحرارة المطلقة (T) يكون عبارة عن خط مستقيم كما في (شكل ١ ـ ٢).

ومن الناحية النظرية طبقا لهمنا القانون فإن حجم أى غاز يصبح مساويا للصفر عند درجة الحرارة المطلقة (- ٢٧٣ م)، إلا أن الغاز تحت هذه الظروف يحميد كشيرا عن السلوك المشالى، وغالبا ما يتحول إلى سائل، وقد يتجمد إلى مادة صلبة قبل أن تنخفض درجة حرارته إلى هذه الدرجة.

#### قانون الحجم الثابت:

إذا سخن حجم مسعين من الغاز في إناء مغلق، فإن حجم هذا الغاز لن يستغير، ولكن جزيئات هذا الغاز سوف تزداد حركتها بارتفاع درجة الحرارة، وبالتالى تزداد شدة ضرباتها على جدار الإناء، ويعنى ذلك أن ضغط الغاز سوف يزداد بارتفاع درجة الحرارة ما دام حجم هذا الغاز يظل ثابتا.

ويعبر عن قانون الضغط Law of Pressure كما يلى:

قيتناسب ضغط كتلة معينة من الغاز تناسبا طرديا مع درجة حرارتها المطلقة عند
 ثبات الحجمه ويعبر عنه رياضيا:

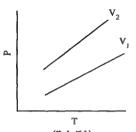
$$P \propto T$$

$$\frac{P}{T} = K$$
j

حيث K ثابت الغاز لحجم معين منه ويتغير بتغير حجم الغاز عند درجات حرارة مختلفة ويمكن كتابة هذه العلاقة:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

وترسم العلاقة بين الضغط ودرَّجة الحرارة المطلقة عند ثبات الحجم على هيئة خط مستقيم كما فى الشكل رقم (١ ـ ٣) وكل خط فى المنحنى (Isochore) له ميل معين، ويكون الميل أقل عندما يكون حجم الغاز أكبر (٧٦ أكبر من ٧٧).



وجدير بالذكــر أن أول من وضع هذه العلاقة العالم أمونتونس عام ١٧٠٣م.

#### القانون العام للغازات،

يمكن الجسمع بين المتغيرات الشلائة، وهى الحسجم والضغط ودرجة الحرارة في قانون واحمد يصرف باسم القانون العام للغازات، وتعرف المعادلة الخاصة به باسم المعادلة العامة للغاذات.

(شکل ۱ ـ ۳)

وإذا فرضنا أن للينا كمية معينة من غاز ما وكانت في حالتها الابتدائية درجة

حرارتها  $T_1$ ، وضغطها  $P_1$ ، وحجمها  $V_1$ ، ثم تغیرت حالتها إلى حالة ثانیة كانت فیها درجة حرارتها  $T_1$ ، وضغطها  $P_2$ ، وحجمها  $V_2$ ، فإن هذا التغیر یمكن أن یحدث علی خطوات كما یلی:

أولا: إذا ثبتت درجة حرارة هذا الغاز عند  $T_1$ ، وتغير الضغط الواقع عليه من  $P_1$  إلى  $P_1$  إلى  $P_1$  إلى  $P_2$  (ينكمش الحجم)، أى أن:

$$P_1V_1 = P_2V_X \qquad \therefore V_X = \frac{P_1V_1}{P_2}$$

ثانیا: إذا ظل ضغط الغاز ثابتا عند  $P_2$ ، وزادت درجة حرارته، فإنه طبقاً لقانون  $T_1$  عند تغیر درجة الحرارة من  $V_2$  إلى  $V_2$  عند تغیر درجة الحرارة من  $T_1$  إلى  $V_2$ 

$$V_\chi = \frac{T_1 V_2}{T_2} \quad \text{if} \quad \frac{V_\chi}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad \therefore$$

وبالتعويض في هذه المعادلة الأخيرة بقيمة  $\,V_{\chi}\,$  في المعادلة السابقة تصبح

$$\frac{P_1V_1}{P_2} = \frac{T_1V_2}{T_2}$$
 
$$P_1V_1T_2 = P_2V_2T_1 \qquad \qquad \text{if soft}$$

(F)

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} = K$$
 نصبح منها

وتعرف هذه المعادلة باسم المعادلة العامة للغازات حيث K ثابت بالنسبة لأي كمة من الغاز .

#### ثابت الفاز The Gas Constant

عكن كتابة المعادلة السابقة على الهيئة التالية:

PV = KT

وتعتمد قيمة هذا الثابت K على عاملين هما:

١ \_ كمية الغاز المستخدمة.

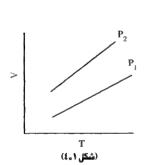
٢ ـ الوحدات المستعملة للتعبير عن المتغيرات الثلاثة وهي الضغط والحجم ودرجة الحرارة.

مه اللاحظ أن عبد ثبات درحة الحوارة T، وكذلك ثبات الضغط P، فإن أي رياده في دميه العاز المستحدم تتبعها زيادة في حجم هذا الغاز، وبالثالي زيادة في قيمة الثانت K.

ويتنضح من ذلك أن قبيمة الشابت K تتناسب طرديا مع عبد مولات الغباز المستخدمة عند ثبات كل من الضغط P ودرجة الحرارة T، ولكن هذا الثابت لا يعتمد على طبعة الغاد.

من الغاز، وR هو الثابت العام للغازات، ومن P1 الواضح أن حجم الغاز ما هو إلا دالة خطية لدرجة الحرارة الطلقة عند ثبات الضغط كما هو مين في (شكل ١ - ٢) الذي يمثل العلاقة بين حجم الغاز V، ودرجة الحرارة المطلقة (T) عند ثبات الضغط، ويوضح الشكل رقم (١ \_ ٤) حدوث التغير في الحجم تتغير درجة

أه



الحرارة المطلقة عند ضغطين ثابتين  $P_2$ ,  $P_1$  ولذلك فيان قيمة الشابت K تختلف باختلاف قيمة من قيم الضغط، وكل باختلاف قيمة الضغط، ويلاحظ وجود خط مستقيم لكل قيمة من قيم الضغط، وكل خط في هذه الحالة يعرف باسم "الأيزوبار" "Isobar"، ولكل منهما ميل تقل قيمته مع انخفاض الضغط  $(P_1$  أقل من  $(P_2)$ .

#### إيجاد قيمة الثابت العام للغازات:

يعرف R باسم الثابت العام للغازات؛ لأن قيمت تكون ثابتة بالنسبة لجسميع الغازات. ويمكن كتابة للمادلة العامة للغازات PV = n RT وعند استخدام واحد مول، أي واحد جرام جزيء من الغاز تصبح:

#### PV = RT

وتعطى هذه المصادلة العلاقة بين المتغيرات n ·T ·V ·P ، لهذا فيهى تسمى الإعمادلة الحالة "Equation of State" ، وإذا فرضنا أن قيم كل هذه المتغيرات معلومة لنا ، فإنه يكن إيجاد قيمة الثابت R ، حيث:

$$R = {{| - \frac{1}{2}} + x | {limited} \over {T \times n}}$$
 و  $R = {{PV} \over {T \times n}}$ 

وبما أن الضغط هو القوة على وحدة المساحة

ويكن حساب القيمة العددية للثابت R من المعادلة PV = n R T بالتعبير عن الضغط بالجو، عند استخدام واحد مول من الغاز (n = 1) واعتبار أن حجم مذه الكمية من الغاز عند درجة الصفر المثوى، أى عند VVW مطلقة يساوى VVW مطلقة لمساوى VVW أثرا.

ای آن 
$$K^{-1} = R^{-1}$$
 مول  $K^{-1} = R^{-1}$  مول  $K^{-1} = R^{-1}$  مول  $K^{-1} = R^{-1}$  مول  $K^{-1}$ 

وجدير بالذكر أن قيمة الثابت R تتغير بتنغير الوحمدات المعبرة عن الحجم والضغط، فإذا عمرنا عن الضغط بوحدة «النيوتن» على المتسر المربع، وعن الحجم بالمتر المكعب، فإن قيمة R تصبح كما يلي:

ونظرا لأن كل سعر حرارى يكافئ شغلا قدره ١٨ ,٤ چول

Cal 
$$K^{-1}$$
 mol<sup>-1</sup>  $1,4AV = \frac{A,7187}{\xi,1A} = R$   $\therefore$ 

ای  $\mathbf{R}\cong\mathbf{R}$  کالوری لکل درجة مطلقة لکل مول.

وفيما يلى بعض الأمثلة على استخدام المعادلة العامة للغازات في حساب قيم الحدود الموجودة بها:

:.

مثال (١):

إذا كان لدينا ٤٦٢ سم؟ من غاز عند درجـة حرارة ٣٥س، ضـغط قدره ١,١٥

جو. احسب حجم هذا الغاز عند الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة (ضغط ١ جو، وعند درجة الصفر المتوي).

الحول 
$$1$$
 ,  $1$ 

$$rac{P_1V_1}{T_1} = rac{P_2V_2}{T_2}$$
 تامادت المحادث  $rac{V_1}{T_1} = rac{V_2}{T_2}$  تامادت المحادث  $rac{V_2}{V \cdot A} = rac{V_2}{V \cdot V_2}$  .

مثال (٢):

احسب ضغط ٢٥,٠٥ مـول من غاز النتروچين (N2) الذي يشغل حجما مقداره ١٠ لتر عند ١٠٠ س.

$$K \text{ TVT} = 1 \cdot \cdot \cdot + \text{ TVT} = T \cdot \cdot \quad \text{ of } r \cdot \text{, } ro = n$$

وبتطبيق المعادلة العامة للغازات

PV = nRT

(TVT) ( 
$$\cdot$$
 ,  $\cdot$  AY1) (  $\cdot$  , Y0) = 1  $\cdot$   $\times$  p  $\therefore$ 

مثال (٣):

احسب عدد مولات غاز أول أكسيد الكربون CO الذي يشغل حجما مقداره ٥٠٠ سم عند درجة ٥٠ س، وضغطه يساوي ١,٥ جو.

11

الحل: 
$$V:=V$$
 ،  $v:=0$  ،  $v:=0$  الحل:  $V:=V$  . 
$$V:=V$$
 .

PV = nRT

n = PV/RT

رل ، ، ۲۸۳ = 
$$\frac{(1,0)(\cdot,0)}{(\cdot,\cdot AY1)(YYY)} = n$$
 .

مثال (٤):

من المعادلة

احسب الحجم الذي يشغله عشرة كيلوجرامات من غاز ثاني أكسيد الكربون CO<sub>2</sub>

عند ۲۷ س وضغط ۲ جو .

وبالتعويض في المعادلة:

$$PV = nRT = (g/M)RT$$
  
 $Y \cdot \cdot \times \cdot \cdot \cdot \cdot \wedge Y \setminus \times$ 

اتر 
$$V, A = \frac{\Psi \cdot \times \cdot , \cdot AYV \times V}{Y \times \xi \xi} = V$$

مثال (٥):

احسب كثافة غاز النشادر NH<sub>3</sub> عند ١٠٠ س وضغط ١,١٥ جو.

$${}_{\iota}K$$
  ${}^{\mu}V{}^{\nu} = {}^{1} \cdot \cdot + {}^{\nu}V{}^{\nu} = T$ 

حت الوزن d × V = g (الكثافة)

PM = dRT

مثال (٦):

احسب کثافة غاز الفلور  $F_2$  بوحدات جم/ لتر عند درجة حرارة YY س وضغط YY م رثبق.

$$V \cdot \frac{V \cdot V}{V \cdot V} = p$$
 ،  $\frac{PM}{RT}$  ،  $\frac{PM}{RT}$  ،  $\frac{PM}{RT}$  ،  $\frac{PM}{RT}$  .  $\frac{PM}{RT}$  .

مثال (٧):

احسب الوزن الجـزيثى لغاز وزنه ١٠ جم ويشغل حـجما مقـداره ٢,٨ لتر عند ٧٧س وضغط ٢ جو.

ينص قانون أفوجادرو على أن جميع الغازات المثالبة التى تتكون من نفس العدد من المولات (الجرامات الجزيئية) تشغل حجموما متساوية تحت ظروف واحدة من الضغط ودرجة الحوارة.

۲۱ ٔ

مثال (۸):

احسب كمتلة التتروجين N<sub>2</sub> عند الظروف القياسيمة من الضغط ودرجمة الح<sub>و</sub>ارة حيث V1· = P مم زئيق, Y = ۲۷۲ مطلقة.

الحل: كتلة النتروچين = الوزن الجزيئي مقسوما على عدد أفوجادرو

$$=\frac{\Lambda Y}{\Psi Y \cdot f \cdot f \times f \cdot f} = 0 f, 3 \times f \cdot f^{-17} \approx_{9}.$$

#### قانون دالتون للضغوط الجزئيلة Dalton's Law of Partial Pressures.

يتعلق هذا القانون بسلوك خليط الغازات، وقد وضعه دالتون عام ١٨٠١م. وعند خلط غازين أو أكثر لا يتفاعلان معا، في إناء واحد، فإن كل من هذه الغازات يكون له ضغط جزئي مساو لضغطه لو أنه شغل هذا الحجم بمفرده، ويكون الضفط الكلى للخليط مساويا لمجموع الضغوط الجزئية لهذه الغازات، أي أن:

$$P_{\text{total}} = P_1 + P_2 + P_3 \dots + P_n$$

- حيث  $P_3$  ،  $P_2$  ،  $P_1$  هي الضغوط الجزئية للغازات المكونة للخليط

وينطبق قانون دالتون تماما على الغازات المثاليـة التى لا يتفاعل بعضها مع بعض، أما بالنسيـة للغازات الحقيـقية "Real Gases" فيـحدث حيود طفـيف عن هذا القانون بسبب حدوث نوع من التجاذب بين جزيئاتها.

وإذا فرضنا أن لدينا خليطا من عدة غازات لا تتفاعل كيميائيا مع بعضها البعض، وأنها تشغل إناء حسجمه V، وأن عدد المولات من كـل غاز هي n<sub>3</sub> ، n<sub>2</sub> ، n<sub>1</sub> وأن درجة الحرارة هي T. فإذا شغل كـل غاز الحجم V بمفرده، فإنه يمكـن تحديد الضغط الجزئي لكل غاز من العلاقة التالية:

$$P_1 = n_1 (RT / V) \tag{1}$$

$$P_2 = n_2 (RT / V) \tag{0}$$



$$P_3 = n_3 (RT / V) \tag{(4)}$$

الضغط الكلى للخليط

$$\begin{split} P_{Total} &= n_1 \, (RT \, / \, V) + \, n_2 \, (RT \, / \, V) + n_3 \, (RT \, / \, V) \\ &= (\, n_1 + n_2 + n_3) \, (RT \, / \, V) \\ &= n_i \, (RT \, / \, V) \end{split} \tag{5}$$

 $n_i = n_1 + n_2 + n_3.$ 

وبقسمة المعادلات الثلاث الأولى (أ)، (ب)، (جـ) على المعادلة الأخيرة (د) نجد

أن:

$$\begin{split} P_1 &= \frac{n_1}{n_i} \ P_{Total} \\ P_1 &= \frac{n_2}{n_i} \ P_{Total} \end{split}$$

$$P_1 = \frac{1}{n_i} P_{Total}$$

$$P_1 = \frac{n_3}{n_i} \ P_{Total}$$

ويطلق على كل من القسيم  $n_1$   $n_1$   $n_1$   $n_1$   $n_1$   $n_2$   $n_1$   $n_2$   $n_3$   $n_4$   $n_5$   $n_6$   $n_6$   $n_6$  "Mole Fraction" ويمكن أن نرمىز لها على الترتيب بالرمز  $X_1$   $X_2$   $X_3$   $X_3$  وتصبح عندئذ المعادلات السامة:

$$P_1 = X_1 P_T$$
  $P_2 = X_2 P_T$   $P_3 = X_3 P_T$ 

ويعنى ذلك أن الضغط الجزئى لأى غباز من الغبازات المكونة للخليط يسباوى الكسر الجزئى أو الكسر المولى لهذا الغاز مضروبا فى الضغط الكلى للخليط (Pq).

مثال (٩):

احسب الضغط الجزئى لغاز الأكسجين فى خليط من ٤٠ جم أكسجين، و ٤٠جم هليوم، علما بأن الضغط الكلى لهذا الخليط الغازى هو ٩, ﴿ جَوْ

الحل: الوزن الجزيئى للأكسچين 
$$= 2$$
 عدد مولات الأكسچين  $(n_{O_2})$  عدد مولات الأكسچين  $(n_{O_2})$  مول

. YT

عدد مولات الهليوم 
$$\frac{\xi}{n_{O_2}} = \frac{\xi}{n_{O_2}}$$
 عدد مولات الهليوم  $\frac{\eta_{O_2}}{n_{He} + n_{O_2}} = \chi_{O_2}$  نبيض (المولى) للأكسجين  $\chi_{O_2} = \chi_{O_2} + \chi_{O_2}$  نبيض  $\chi_{O_2} = \chi_{O_2} + \chi_{O_2$ 

#### قانون جراهام للانتشار Graham's Law of Diffusion

كل الغازات لها القدرة على الانتشار وملء الفراغ الذى توجد فيه، وإذا كان لدينا مخبارين يمتلئ أحدهما بغاز الكلور، ويمتلئ الثانى بالهواء، ثم قلبنا مخبار الكلور على مخبار الهواء، فوإننا نجد بعد فترة أن لون المخبارين قد أصبح ماثلا للمخضرة دليلا على انتشار الغازين أحدهما في الآخر.

وقد لاحظ جراهام صام ۱۸۲۹م أن انتشار الغاز لا يعتمــد على الجاذبية، ولكنه يعتــمد على كــثافـة كل غاز، وأن الغــازات تنتشــر بمعدل يتناسب مــع الجُـلْـر التربــيعى لكنافتهما تناسبا عكسيا.

فإذا فرضنا أن (r) هي معدل الانتشار، وأن (d) كثافة الغاز، فـ إنه يمكن التعبير عبر ذلك رياضيا كما يلمي:

$$r=1/\sqrt{d}$$

وإذا كان لدينا غـــازان معـل انتشـــارهـما ،r2 ،r3 ، وكثــافتهــما هى d2 ،d1 على الترتيب، فإنه يمكن صياغة القانون كما يلمى:

$$\frac{\mathbf{r_1}}{\mathbf{r_2}} = \frac{\sqrt{\mathbf{d_2}}}{\sqrt{\mathbf{d_1}}}$$

وبما أن الكثافة تتناسب تنامسبا طرديا مع الوزن الجزيئي للغاز، فإنه يمكن صمياغة هذه المعادلة كما بلر:

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}}$$

حيث M<sub>1</sub> ، M<sub>2</sub> الوزن الجزيئي لكل غاز .

وقد استخدم قانون جراهام فى فصل النظائر، ويعض المخاليط الغازية الاخرى، فقد استخدم فى فصل يورانيوم ٢٣٥، ويورانيـوم ٢٣٨ لتحضير وقود المفاعلات النووية نظرا لأهمية العنصر الأول يورانيوم ٢٣٥ كعنصر قابل للانشطار.

مثال (۱۰):

احسب النسبة بـين سرعتى انـتشار غــارى الهدروچين والأكـــــچين، علمــا بأن الأوزان الجزيئية لهذين الغازين ٢، ٣٢ على الترتيب.

ومن الملاحظ أن سرعة انتشار غاز ما تتناسب عكسيا مع الزمن اللازم لهذا الغاز كى يقطع مسافة مسعينة، ويعنى ذلـك أن الغاز الذي يكون زمن انتـشاره أكبـر، تكون سرعة انتشاره أقل، ويمكن إعادة صياغة القانون كما يكى:

$$\frac{\mathbf{r}_1}{\mathbf{r}_2} = \frac{\sqrt{\mathbf{d}_2}}{\sqrt{\mathbf{d}_1}} = \frac{\mathbf{t}_2}{\mathbf{t}_1} = \frac{\sqrt{\mathbf{M}_2}}{\sqrt{\mathbf{M}_1}}$$

حيث t2 ، t1 تمثل كل منهما الزمن اللازم لانتشار كل غاز على الترتيب.

$$r_1 \propto \frac{1}{t_1}$$
 ,  $r_2 \propto \frac{1}{t_2}$  if is

#### النظرية الحركية للغازات Kinetic Theory of Gases

يتشابه سلوك الغازات في كشير من الأشياء، ولشرح هذا السلوك فقد أعلن "سرنولي" عام ١٧٣٨م النظرية الحركبة التي تنص على أن الغاز، أيا كان نوعه، يتكون من عدد كبير من الجزيئات في حركة دائمة في الفراغ. ويعد بيرنولي أول من استنتج أن ضغط الغاز انما بنشأ عن ضربات جزيئاته على جدار الإناء الحاوي له.

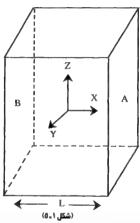
وتعتب هذه النظرية الأساس الذي استخدمه «كلاوزياس» لاشتقاق المعادلة الحركية، كما أنه برهن معظم قوانين الغـاز عام ١٨٥٧م، وقد اعتبرت هذه النظرية فيما بعد مجالا للدراسات التي قام بها كل من «ماكسويل»، وابولتزمان، و«فان درفالس».

وتتلخص الفروض الأساسية لهذه النظرية فيما يلين

- ١ .. يتكون الغاز من عدد كبير من جسيمات صغيرة تعرف بالجزيئات، والحجم الفعلى لهذه الجزيئات صغير جدا؛ حتى إنه عكن إهماله بالمقارنة بحجم الاناء.
- ٢ \_ هذه الجزيئات في حركة دائمة، وهي تتحرك في جميع الاتجاهات الممكنة وتسبر في خطوط مستقيمة بسرعات كبيرة، ويتغير اتجاه مسار الجزيء عند اصطدامه بجزىء آخر، أو عندما يصطدم بجدار الإناء.
- ٣ \_ قوى التجاذب بين هــذه الجزيئات ضعيفة جــدا، ولا يمكن إدراكها، وبذلك عكن إهمالها.
- ٤ \_ جـزيئات الغاز كرويـة الشكل وعالية المرونة، ولكن الاصطدامات التي تحدث بينها تكسب الغاز نوعا من الطاقة تعرف بالطاقة الحركية Kinetic" "Energy، وعند اصطدام جزيئين معا فإن أحدهما يكتسب طاقـة حركية، على حين يفقد الجيزيء الآخر كمية من الطاقة مساوية للطاقة التي اكتسبها الجزيء الأول.
- ٥ \_ ينتج الضغط نتيجة لاصطدام الجزيئات المتواصل على السطوح الداخلية للإتاء، ويعرف بالضغط الكلى للغاز.
- ٦ \_ يتناسب متوسط الطاقة الحركية لكل جزيئات الغاز تناسب طرديا مع درجة الحرارة المطلقة، وأي زيادة في درجة حرارة الغاز تؤدي إلى زيادة سرعة لجزيئاته عما يؤدى إلى زيادة عدد ضربات هذه الجزيئات على جدار الإناء في الثانية الواحدة، وتسبب بذلك في زيادة ضغط الغاز.

#### العادلة الحركية للفازات،

يمكن بناء على الفروض السابقة إيجاد علاقمة تربط بين ضغط الغاز المثالى وكتلته وسرعة جريئاته. وإذا فرضنا أن لدينا مكعبا به عدد من الجزيئات (n) وكتلة كل منها (m)، وسرعته (c)، فإنه بالرغم من أن الجريئات تتحرك في حركات عشوائية في جميع الاتجاهات، إلا أنه يمكن تحليل السرعة (c) لهذه الجريئات في أي لحظة في ثلاثة اتجاهات محورية (X ، Y ، Z) متعامدة على بعضها البعض، كما هو مبين في (شكل ا \_ 0).



وإذا رمزنا إلى سرعة الجزيئات فى الاتجاهات الثلاث بالرموز (u, v, w) فإن جذر متوسط مربع السرعة "Root Mean Square Velocity" (c²) يصبح كما يلى:

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2$$

إذا تصورنا أن أحد الجزيئات قد اصطلام بجدار المكعب (A) في اتجاه المحور (X) بسرعة قدرها (u)، ويفرض أن عملية الاصطلام عملية مرنة، فإن هذا الجزيء سوف يرتد بنفس سرعته السابقة مع عكس إشارتها، أي (u)، وعلى ذلك تصبح كمية تحرك هذا الجزي، قبل اصطلامه بالسطح (A) في اتجاه المحور (X) مساوية (mu)، وتصبح

كمية تحركه بعد الاصطدام في عكس الاتجاه لنفس المحور (X) مساوية (mu -) حيث (m) تساوى كتلة الحزيء.

ويترتب على ذلك أن التغير فى كسمية تحرك الجرزىء فى كل اصطدام له على السطح (A) كما يلى:

$$mu - (-mu) = 2 mu$$
 Kg ms<sup>-1</sup>

ولكى يعود هذا الجنوى للاصطدام بالسطح (A) مرة أخرى، يجب أن يتحرك إلى السطح المقابل (B) ثم يعود إلى (A)، أى يقطع المسافة بينهما ذهابا وإيابا، أى أن الجزيء سوف يقطع مسافة قدرها 2 L فى كل اصطدام.

ويصبح بذلك عدد الاصطدامات على السطح (A) في كل ثانية مساويا  $\frac{u}{2L}$  ولهذا سيكون التدخير في كمية التحرك لكل ثانية بالنسبة لهذا الجنزىء وبالنسبة للسطح الواحد في الذهاب:

$$2 \text{ mu} \times \frac{\text{u}}{2 \text{ L}} = \frac{\text{m u}^2}{\text{L}} \text{ Kg ms}^{-1}$$

وعند الإياب سوف يتعرض السطح (B) المقابل للاصطدام بحيث يصبح التغير في كمية التحرك لكل ثانية لنفس الجزىء هو  $\frac{m\,u^2}{L}$ ، وبالتالي فإن معدل التغير في كمية التحرك لكل ثانية للجزىء الواحد على السطحين المتقابلين (B، A) على طول المحور (X) هو:

$$\frac{m \, u^2}{L} \, + \frac{m \, u^2}{L} \, = \, \frac{2 \, m \, u^2}{L}$$

ويمكن بالمثل حســاب التغيــر فى كمية التــحرك لنفس الجزىء فى اتجــاه المحورين الآخرين (Z، Y) ويساوى على الترتيب:

$$\frac{2\,m\,v^2}{L} \cdot \frac{2\,m\,w^2}{L}$$

ويصبح التغير الكلى في كمية التحرك بالنسبة للأوجه الستة للمكعب كما يلي:

$$\frac{2 m u^2}{L} + \frac{2 m v^2}{L} + \frac{2 m w^2}{L} = \frac{2 m}{L} (u^2 + v^2 + w^2)$$
$$= \frac{2 m c^{\frac{1}{2}}}{L} \text{ newtons}$$

وطبقا لقانون نيوتن للحركة فإن معدل التغير فى كمية التحرك يكون مساويا للقوة المؤثرة، وبما أن القوة الناتجة من ضسربات جزى، واحد هى 2 m c<sup>2</sup>/L، فإن مجسموع القوى الناتجة من عدد (n) من الجزيئات يصمح:

$$\frac{2 \text{ m}}{L}$$
 ( $c_1^2 + c_2^2 + \dots c_n^2$ )
$$\frac{(c_1^2 + c_2^2 + \dots c_n^2)}{c_1^2 + c_2^2 + \dots c_n^2} = \bar{c}^2$$

نازی کی متوسط مربع سرعة جزیئات الغاز) ( گفی متوسط مربع سرعة جزیئات الغاز

فإن القوة الكلية الناتجة من عدد (n) من الجزيئات هي:  $2 \, \mathrm{m} \, \mathrm{n} \, \bar{\mathrm{c}}^2 / \, \mathrm{L}$ 

وبما أن الضغط يعرف على أنه القوى الواقعة على وحدة المساحات

$$\therefore P = \frac{F}{A} = \frac{2 \operatorname{mn} c^2}{AL}$$

حيث (P) تساوى الضغط، و(A) مساحة سطح الواحد من المكعب، ونظرا لأن مساحة أوجه المكعب الستة هير:

$$\therefore P = \frac{2 \text{ mn } \dot{c}^2}{6L^2 \times L} = \frac{1}{3} \frac{\text{mn } \dot{c}^2}{L^3} \text{ Nm}^{-2}$$

$$V = L^3$$
 if  $L^3$ 

$$P = \frac{1}{3} \frac{\text{mn } c^2}{\text{V}} \text{Nm}^{-2} \qquad \therefore$$

$$PV = \frac{1}{3} \frac{\text{mn } c^2}{\text{Nm}^{-2}} \qquad \text{Nm}^{-2}$$

وتعرف هذه المعادلة باسم المعادلة الحركية للغازات المثالية، ومنها يتضح أن حاصل ضرب (PV) يساوى ثلث كـتلة الجزيئات مـضروبا في متوسـط مربع السرعة لجـزيئات الغاز.

E 19

#### اشتقاق قوانين الغاز الثالي من العادلة الحركية،

#### ١ ـ استثباط قائون بوبل:

طبقا للنظرية الحركية للغازات تتناسب الطاقــة الحركية للجزيئات تناسبا طرديا مع درجة الحرارة المطلقة، أي أن:

$$\frac{1}{2} \operatorname{mn} \hat{c}^2 = KT \quad \text{i} \quad \frac{1}{2} \operatorname{mn} \hat{c}^2 \propto T$$

حيث K هو ثابت التناسب Proportionation Constant

وبضرب المعادلة الحركية في (٢) والقسمة على (٢)

$$PV = \frac{2}{3} \left( \frac{1}{2} \operatorname{mn} \hat{c}^2 \right)$$

$$PV = \frac{2}{3} K$$

وعند ثبات درجة الحرارة T

$$PV = K$$
 :.

وهو ما يعرف بقانون بويل.

#### ١. استنباط قائون شارل:

PV = RT 
$$PV = \frac{1}{3} \text{ mn } \hat{c}^2$$
  $\text{if } iq$ 

$$RT = \frac{1}{2} \text{ mn } \hat{c}^2 \qquad \therefore$$

وحيث إن (R) ثابت، وكذلك (m n) وهي كتلة الغاز وهي الأخرى مقدار ثابت

$$T \propto c^2$$

أى أن درجة الحرارة المطلقة لغاز ما تتناسب مع متوسط مربع سرعة جزيئات هذا الغاز ، وعندما تكون (T) مساوية للصفر تصبح  $(\tilde{c}^2)$  مساوية أيضا للصفر ، أى أنه عند الصفر المطلق يصبح متوسط سرعة جزيئات الغاز مساويا للصفر وتصبح v=0 .

#### إثبات فرض افوجادروء

نفرض أن لدينا غازين مختلفين متساويين في الحجم وفي الضغط، وطبقا لفرض أفوجادرو فهما يحتويان على نفس العدد من الجزيئات، والإثبات ذلك:

$${f P}_1 {f V}_1 = rac{1}{3} \ {f m}_1 \ {f n}_1 \ {ar c}_1^2$$
 بالنسبة للغاز الثانى  ${f P}_2 {f V}_2 = rac{1}{3} \ {f m}_2 \ {f n}_2 \ {ar c}_2^2$  بالنسبة للغاز الثانى

ونظرا لتساويهما في الحجم والضغط

$$P_1V_1 = P_2V_2$$
 فإن 
$$m_1 \, n_1 \, \bar{c}_1^{\ 2} = m_2 \, n_2 \, \bar{c}_2^{\ 2}$$
 (1) نان نان

وعند ثبات درجة الحرارة بالنسبة للغازين، تصبح الطاقة الحركمية لكل الجزيئات رية.

$$\frac{1}{2} m_1 \dot{c_1}^2 = \frac{1}{2} m_2 \dot{c_2}^2 \qquad (\downarrow) \text{ if } d$$

$$e^2 \dot{c_1} = \frac{1}{2} m_2 \dot{c_2}^2 \qquad (\downarrow) \text{ if } d$$

$$e^2 \dot{c_1} = \frac{1}{2} m_2 \dot{c_2}^2 \qquad (\downarrow) \text{ if } d$$

$$\mathbf{n}_1 = \mathbf{n}_2$$
 :

أى أن الحجوم المتساوية من الغازات عند ظروف واحدة من الضغط ودرجة الحرارة تحتوى على نفس العدد من الجزيئات (n) وهو فرض أفوجادرو .

#### استنباط قائون جراهام

$$PV = \frac{1}{3} \frac{\text{mn } c^2}{\text{mn } c^2} \qquad \text{if } te$$

$$P = \frac{1}{3} \frac{\hat{\text{mn } c}^2}{\text{V}} \qquad \qquad \therefore$$

$$P = \frac{1}{3} d\hat{\epsilon}^2 \qquad \qquad \text{if}$$

حيث (m n) كتلة الغاز، و(V) حجم الغاز، و(d) كثافته.

۳۱ ]

وهو قانون جراهام للانتشار.

#### الجذر التربيعي السرعة (Root mean Square Volocity (rms)

يمكن حساب الجذر التربيعى لمربع السوعمة لجزيئات الغاز الموجودة فى واحد جرام جزى. (١ مول) من الغاز كما يلى:

$$\frac{1}{3}$$
 m  $N_A \tilde{c}^2 = PV = RT$ 

حيث N<sub>A</sub> عدد أفوجادرو

$$\mathbf{M} = \mathbf{m} \, \mathbf{N}_{\mathbf{A}}$$
 ونظرا لأن

$$\frac{1}{3} \text{ Mc}^2 = \text{PV} = \text{RT} \qquad \therefore$$

$$\frac{c^2}{c} = \frac{3 \text{ PV}}{M} = \frac{3 \text{ RT}}{M}$$

$$\sqrt{\frac{c^2}{c}} = \sqrt{\frac{3 \text{ PV}}{M}} = \sqrt{\frac{3 \text{ RT}}{M}}$$

.. الجذر التربيعي لمربع السرعة (Crms) يساوى

$$C_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3P}{d}}$$

مثال (۱۱):

احسب الجذر التربيعي لمتوسط السرعة لجزيء الهدروچين عند درجة:

 $JK^{-1} mol^{-1} \wedge \Upsilon Y = R \wedge K Y Y = T \wedge Kg^{-1} + X Y = M :$ 

$$ms^{-1}$$
  $^{r}$   $_{1}$   $_{1}$   $_{2}$   $_{3}$   $_{4}$   $_{5}$   $_{7}$   $_{1}$   $_{2}$   $_{3}$   $_{4}$   $_{5}$   $_{7$ 

$$ms^{-1} \stackrel{r}{}_{1} \cdot \times r, \ lo = \frac{r \vee r \times A, r \wr \xi \times r}{r \cdot l \cdot \times r} = C_{r m s} = \rho \stackrel{r}{}_{1} \cdot \cdot \cdot \text{ Lie } (\downarrow)$$

مثال (۱۲):

احسب درجة حـــرارة غاز النتروجين عندما يــكون الجذر التربيعى لمتـــوسط سرعة جزيئاته مـــاويا لجزيئات غاز الهليوم عند ٧٧مً.

$$\text{Kg}^{\Upsilon-}$$
الحل  $\times \xi = M_{\text{He}}$ : الحال

وبالنسبة لغاز الهليوم 
$$\frac{3\,RT}{M} = C_{r\,m\,s}$$
  $ms^{-1}$  ۱۳٦٧,  $\xi = \frac{\overline{r^{-} \cdot \cdot \times A, r \, ! \, \xi \times r}}{r^{-} \cdot \cdot \times \xi} =$ 

وبالنسبة لغاز النتروچين

$$\xi \circ , \Lambda \Upsilon = \sqrt{T} :: \frac{\overline{T \times \Lambda, \Upsilon 1 \xi \times \Upsilon}}{\overline{\Upsilon}} = 1 \Upsilon \overline{\Upsilon} V, \xi \xi$$

، T مطلقة.

#### متوسط السار الحر Mean Free Path؛

يعرف مدى متوسط المسافة التى يقطعها جزى، الغاز بين كل اصطدامتين متتاليتين يمتوسط المسار الحر، ويرمز له بالومز (۔1ل.

- Pr

وإذا تصورنا جزيئا ما يسير بسرعة متوسطة (c m أ) في الثانية، وفي خلال مدة زمنية معلومة حدثت له عدة اصطدامات سواء مع جدار الإناء الحاوى له، أو مع جزى، آخر، وإذا رمزنا لعدد الصدمات بالرمز (Z) فإن متوسط المسار الحر:

$$L = \frac{c \ cm \ s^{-1}}{Z_1 \text{ (Collision) } s^{-1}}$$

#### قطر التصادم (Collision Diameter (ن

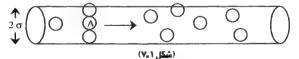
جـزيئات كـل الغازات كـروية الشكل، ولكل مـن هذه الجزيئــات قطر مـعين، وتتــراوح أنصــاف أقطارها بين ٢ × ٣٠٠، ٤ × ٨٠٠٠ سم عند الظروف العــادية من الضغط ودرجــة الحرارة. ويتضح من ذلك أن كل نوع من أنــواع الغازات له نصف قطر خاص بحد ثانه.



ویحدث الشصادم بین الجزیشات إذا کانت المسافـة بینها تساوی المسافة التی تقع بین مـرکزی جزیئین من هذه الجزیئات کما فی (شکل ۱ ـ ٦) ویرمز لهذه المسافة بالرمز (σ).

ونحن الأن في حاجة لإيجاد علاقة تربط بين متوسط المسار الحسر، وبين قطر التسادم وعدد الاصطدامات في كل وحدة من وحدات الحجوم.

فإذا كان لديسنا جزى، ما (A) يتحسرك خلال أسطوانة في اتجاه اليمين كسما في (شكل  $V_{\perp}$  وكان قطر الاسطوانة ( $\Sigma$   $\Sigma$ )، ومتسوسط سرعة الجزى، ( $\Sigma$  cm s<sup>-1</sup>)، وكان هذا الجنوى، يتحسرك مسافسة قدرها ( $\Sigma$  cm)، ويصطدم في خلال هذا التسحرك بجزيئات أخرى داخل الأسطوانة في أثناء تحركه.



وإذا كان طول الأسطوانة ( $\tilde{c}^2$ cm) فإن حبجم هذه الأسطوانة هو (  $\tilde{c}^2$ cm) من السنتيسمترات المكتعبة، وبذلك يكون عدد الجزيشات في داخل الأسطوانة هو ( $\tilde{c}^2$ n\*  $\tilde{c}^2$ ) عدد الجزيئات في كل سنتيمتر مكعب.

ويعنى ذلك أن عدد الاصطدامات التى يحــدثها الجزىء (A) فى كل ثانية يكون مــاوبا للمقدار:

## n\* Пσ<sup>2</sup> c̄

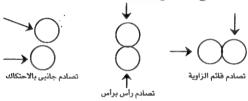
ويفترض في هذا التصور أن الجزىء (A) هو الوحيد الذي يتحرك، في حين أن جميع الجزيئات الأخرى تكون في حالة سكون، وهذا يخالف طبيعة هذه الجزيئات؛ لأن جميع جزيئات الغاز تتحرك في داخل هذه الأنبوبة بشكل عشسوائي ولذلك تحدث بينها عدة أنواع من الاصطدامات كما يلى:

ا ... تصادم جانبي بالاحتكاك Grazing Collision

Head - on Collision رأس برأس Tollision

۳ \_ تصادم قائم الزاوية Right Angle Collision

ويمكن توضيح هذه الأنواع في (شكل ١ ـ ٨).



(شکل ۱ـ۸)

ولهذا يلزم أحد كل هذه الأنواع من الاصطدامات فى الحسبان؛ فقيمة السرعة النسبية فى حالة التصادم الجانبى للجزيئات صغيرة جدا ويمكن إهمالها، أما قيمة السرعة النسبية فى حالة التصادم رأس برأس فهى  $(\hat{z})$ ، وقيمة السرعة النسبية فى حالة التصادم أن  $\sqrt{2}$ .

ومن الواضح أن هذا التصور الأخير بالنسبة لأنواع التصادم الثلاثة هو السائد بين الجزيستات، وبذلك يكون عـدد الاصطدامات الفـعلية بواسطـة الجزى. (A) فى الشـانية الواحدة هو :

$$Z_1 = \sqrt{2} II\sigma^2 n * \hat{c}$$

وبالتعويض في المعادلة الخاصة بمتوسط المسار الحر وهي:

$$L = \frac{c (cm s^{-1})}{Z_1 (Collision) s^{-1}}$$

$$L = \frac{\ddot{c}}{\sqrt{2 \Pi \sigma^2 n^* \ddot{c}}}$$
 نحصل على

$$L = \frac{1}{\sqrt{2 \Pi \sigma^2 n^*}}$$

#### عدد الاصطدامات،

عدد الاصطدامات هو مقدار الاصطدامات التي تحدث في كل ثانية ويرمىز لها  $(n^*Z_1)$ , ويجب حساب عدد الاصطدامات الكلية في وحدة الحجوم أي  $(z_1^*)$ , ونظرا لان كل اصطدام يحتاج إلى وجود جزيئين، فإنه يجب قسمة الصدمات على (2) كما يلى:

$$Z_{11} = \frac{1}{2} n * Z_1$$

ويتعلق متوسط المسار الحر (L) بلزوجة الغاز (η) بواسطة العلاقة التالية:

$$L = \frac{3 \, \eta}{m \, n^* \, c}$$

وبالتعويض عن قيمة Z1 فإن قيمة Z11 تصبح على النحو التالي:

$$Z_{11} = (\frac{1}{2}) \sqrt{2} \Pi \sigma^2 \bar{c} (n^*)^2$$
  
=  $(\frac{1}{2}) \Pi \sigma^2 \bar{c} (n^*)^2$ 

وحيث إنه يمكن حساب قيمة  $\sigma$  من حساب كل من L ، $\hat{c}$  ومعامل لزوجة الغاز، فإنه يسهل حساب قيمة كل من  $Z_{\Pi}$  , $Z_{\Pi}$  ، والاستعانة بالمعادلة التالية :

$$\eta = \frac{\dot{c} m}{2 \sqrt{2} \Pi \sigma^2}$$

:(14) (11):

احسب عدد الاصطدامات التي يمكن حدوثها في الثانية الواحدة لغاز الأكسجين في حجم قلره ١ سم٣، عند درجة حرارة ٢٥م، وضغط ٢٠١.٣ × ٣١٠ نيوتن/ ٢٠

$$N \, m^2 \, ^{ \Upsilon \, 1 \, \times \, 1 \, \cdot \, 1 \, , \, \Upsilon } = \frac{1}{100}$$
 الخلل: الضغط  $1 \, = \, \gamma \,$ 

cm 
$$^{A-}$$
\· × \,  $^{A}$ \ =  $\sigma$ 

$$Z_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}} \Pi \sigma^2 n^* \bar{c}$$
 and in the contraction of the co

### .: عدد الإصطدامات (Z11)

$$(^{\Lambda-1} \cdot \times 1, \Lambda 1) \times (^{\eta}, 1\xi) \times (^{\eta}, 1\xi) \times \frac{1}{\sqrt{2}} =$$

$$(^{\xi}1 \cdot \times \xi, \xi\xi) \times (^{\eta}1 \cdot \times \xi, \xi\eta) \times$$

$$(^{\eta}1 \cdot \times \xi, \xi\eta) \times (^{\eta}1 \cdot \xi, \xi\eta) \times (^{\eta}1 \cdot$$

مثال (١٤):

احسب متــوسط المسار الحر لجزىء غاز الهدروچين، علمــا بأن لزوجة الغاز عند درجة الصفر تساوى ۸٫٤۱ × ۲۰<sup>۱۰</sup> كيلوجرام م<sup>-۱</sup> ثانية<sup>۱۰</sup>، وضغط ۲۲۱، × ۲۲۱ <sup>۳۰</sup> نيوتن م<sup>-۲</sup> جو

الحل: اللزوجة 
$$\eta = 1.8 \times 1^{-1}$$
 كجم م<sup>-1</sup> ثانية <sup>-1</sup>

$$\bar{c} = \sqrt{8RT/\Pi M}$$

$$0 = \bar{c} = \sqrt{8RT/\Pi M}$$

$$0 = \bar{c}$$

ونظرا لان حجم الغاز عند معدل الصعط ودرجه الحراره 
$$\frac{r}{r}$$
 . الكتافة  $\frac{r}{r}$  =  $\frac{r}{r}$  كج م $\frac{r}{r}$  كج م $\frac{r}{r}$  ومن المعادلة  $\frac{r}{r}$   $\frac{r}{r}$  كج م $\frac{r}{r}$ 

$$\frac{\frac{1}{r_{-1}} \times A, \xi_1 \times r}{\frac{1}{r_{-1}} \times A, \xi_1 \times r} = L$$

$$m^{V-1} \times 1, \forall V = 0$$

مثال (۱۵):

احسب  $\sigma$  ، L ،  $\sigma$  لغاز الشروجين ( $N_2$ ) عند ضغط مقسداره واحد جو ودرجة حرارة ۲۵م علما بأن معامل لزوجة هذا الغاز ( $\eta$ ) عند هذه الدرجة هو ۱,۷۸  $\cdot$  بواز (Poise).

الحل: "n هو علد الجزيئات في واحد سم عند درجة ٥٥م وواحد جو، ويمكن حسابه من القاعدة المعروفة بأن واحد مـول من الغاز يشغل عند الصفـر المثوى وضغط واحد جو حجم قيمته ٢٢٤١٤ سم ٣.

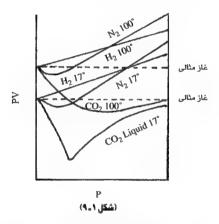
ن ۲۸۱۰ × ۸.۹۹ = Z۱۱ نصادم لكل ثانية لكل سم

44

### الحيود عن سلوك الغاز الثالي:

بطلق على الغازات التى تتبع قانون بويل، وقانون شارل، اسم الغازات المثالبة، ويعنى هذا أنه بالنسبة لكتلة معلومة من غاز مشالى، عند ثبات درجة الحرارة، يكون حاصل ضرب الحجم فى الضغط (PV) مساويا مقدارا ثابتا عند جميع الضغوط المرتفعة والمنخفضة، وذلك لأن أى زيادة فى الضغط الواقع على الغاز المثالى تؤدى إلى نقص فى الحجم، وأى نقص فى الضغط يؤدى بالمثل إلى زيادة حجم الغاز بطريقة متناسبة.

ويعنى هذا أننا إذا رسمنا العلاقة بين (PV)، ضغط النساز المثالى (P)، سوف نحصل على خط أفقى مستقيم مواز لمحور الضغط (P) بشرط ثبات درجة حرارة الغاز (شكل ١ \_ P).



وقد وجمد بالتجربة أن أغلب الغازات المعروفة التى يطلق عليهما اسم الغازات الحيود الحقيقية تحيد قليلا عن هذا السلوك بالنسبة للغاز المثالى. ويمكن ملاحظة هذا الحيود بالنسبة لقانون بدويل عند تطبيقه على غازات الهدووجين والتسروجين وثانى أكسيد الكربون، فعند رسم منحنيات (PV) مقابل (P) بالنسبة لهذه الغازات عند الظروف التجريبية التالية وهي:

أ . عند ضغط منخفض.

ب \_ عند ضغط مرتفع.

جــ عند تغير درجة الحرارة، نجد ما يلي:

أ\_عند الضغط المنخفض تقل قيمة (PV) كلما ازداد الضغط بالنسبة لغاز التروچين، وكذلك بالنسبة لغاز ثانى أكسيد الكربون، ويظهر ذلك جليا فى الطرف الأيسر لمنحنياتهما فى (شكل ٩). أما بالنسبة لغاز الهدروچين فتزداد قيمة (PV) مع زيادة الضغط (P).

بصفة عامة، تكون قيمة (PV) أقل مما هو متوقع بالنسبة لجميع الغازات، أى أن قيسمة (PV) تكون أقل من قسيمة (PV) للغاز المشالى، وذلك عند استعمال ضغوط منخفضة نسبيا، ويشذ عن ذلك غماز الهدروچين كما سبق ذكره.

ب\_ عند الضغوط المرتفحة تزداد قيمة (PV) بالنسبة لفاز الهدروچين مع زيادة الضغط (P)، أما في حالة كل من غازى الاكسجين والنتروچين فيلاحظ أن قيمة (PV) تقل أولا مارة بنهاية صغرى وتبقى ثابتة عندها مدة وجيزة، ثم تبدأ بعد ذلك في الارتضاع بزيادة الضغط. وعند الضغوط العالمية جدا، نم المنحنيات عبر منحنى الغاز المشالى (شكل ١ - ٩)، ثم تتصداه إلى أعلى. وعلى ذلك فإنه عند الضغوط العالية جدا تكون قيم (PV) أكبر مما هو متوقع بالنسبة للغاز المثالى، وذلك لجميع الغازات الحقيقية بما فيها غاز الهدروچين.

جـ ـ تؤثر درجـة الحـرارة على سلوك الغـاز، ويتـضح ذلك بوضـوح عند رسم العلاقة بين (PV)، (PV) بالنسبة للغازات الحقـيقية عند درجتى حرارة ١٧م، ١٠٠٠م (شكل ١ ـ ٩).

ويلاحظ أنه بالنسبة لغاز النتروچين فإن المنحنى الخاص به عند درجة ١/أم يحيـــد حبودا ملحوظا مــصحوبا بنهــاية صغرى وذلك بالمقــارنة بسلوكه عند درجة حرارة ١٠٠م.

ويبدو تأثير درجـة الحرارة بشكل أكثر وضوحـا لغاز ثانى أكسيــد الكربون، فهو يحيد عن القيمة المثالية بشكل كبير ويبدى انخفاضا أكثر عمقا عند درجة حرارة ١٠٠م، أكثر مما يلاحظ بالنسبة لغاز السروجين. أما عند درجة حرارة ١٧ م، فإن منحني العلاقة بين (PV)، (P) بالنسبة لغاز ثاني أكسيد الكربون تظهر به نهاية صغرى مفاجئة عند ضغط ٥٥ جو، وعندها يتحول الغاز الى سائل.

وبصفة عامة، يكون حيود الغازات الحقيقية عن السلوك المثالي أكثر وضوحا عند الضغوط العالبة، وعند درجات الحرارة المنخفضة، التي تحدث عندها إسالة الغاز، أي تحوله إلى سائل.

## أسباب حيود الغازات الحقيقية عن السلوك المثالي:

بعزى حبود الغازات الحقيقية عن السلوك المثالي إلى وجود فرضين خاطئين ضمن فروض النظرية الحركية للغازات المثالية، وهذان الفرضان هما:

١ \_ افتراض أن الحجم الفعلي لجزيئات الخازات صغير جدا، وأنه يمكن إهمال هذا الحمجم بالنسبة إلى الحجم الكلى للغاز أو حمجم الإناء الحماوي له، ويعرف حجم هذا الإناء بالحجم الحر للغاز.

٢ ـ افتراض عدم وجود قوى تجاذب بين جزيئات الغاز.

وقد تبين أن هذين الافتراضين غير صحيحين بالنسبة للغازات الحقيقية، ويخاصة عندما يكون الضغط الواقع على الغاز مرتفعا، أو عندما تكون درجة حرارة الغاز منخفضة، ولذلك يجب أخمذ الحجم الفعلى لجزيئات الغاز في الاعتمار، كما يجب أن تؤخذ في الاعتبار قوى التجاذب الموجودة بين هذه الجزيئات.

ويستدعى ذلك إجراء تصحيحين هامين بالنسبة للمعادلة العامة للغازات المثالية التي سبق ذكرها وهما:

### أولا . تصحيح الحجم نتيجة لحجم جزيئات الفاز،

عندما يضغط غاز ما، غإن جزيئاته يقترب بعضها من بعض وتصبح أكثر تلاصقا، وعندما يكون الضغط الواقع على الغاز كبيــرا فإن الجزيئات تزداد التصاقا وتبدأ في مقاومة هذا الضغط، خـاصة عندما تصبح هذه الجزيئات محصـورة في حجم صغير جدا.

وجدير بالذكر أن الحجم المذكور في معادلة الغاز المثالي PV=RT، هو الحجم الحر للغاز الذي تكون فيه الجزيئات حرة الحركة، ولكن عندما تشغل الجزيئات حيزا صغيرا نشيجة لضغطها، يصبح حجمها محسوسا بالنسبة للحجم الكلى للغاز، ولهذا يصبح الحجم الحر للغاز هو الفرق بين الحجم الكلى له، وحجم جزيئاته كما يلى:

حجم الغاز الحر (V) = الحجم الكلى - حجم الجزيئات

وفى المحادلة العامة للغاز الثالى افتـرض أن حجم الجزيئات يساوى الصفر، ولهذا فإن الحجم الكلى للغاز يصبح هو حجمه الحر.

وقد افترض فان درفالس أن (V) في معادلة الغال المثالي يبجب أن تستبدل أو تتغير إلى (V - b) حيث (d) هي الحجم الفيعال لجزيئات البغاز الحقيقي، وقد أمكن نظريا إثبات أن (b) تساوى نحو ٤ مرات مثل حجم الجزيئات لوجود بعض المساقات "Incompressible البينية التي تفصل بينها، وتعرف باسم الحجم غير القابل للانضغاط Volume."

### ثانيا ـ تصحيح الضغط نتيجة لقوى التجاذب بين الجزيئات،

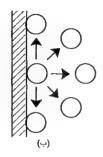
تؤدى قوى التجاذب المتبادلة بين الجزيئات دورها الفعال عندما تصسبح الجزيئات أكثر اقترابا بعضها من بعض؛ نتيجة لزيادة الضغط الواقع على الغاز.

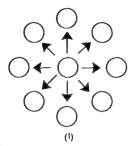
إذا أخذنا أحد جزيئات الغار التى تقع فى وسطه نجد أن هذا الجزىء محاط من جمسيع الجهات بجزيئـات أخرى مماثلة له كمـا فى (الشكل ١ ــ ١٠أ)، وفى هذه الحالة تتساوى قوى التجاذب المؤثرة عليه وتصبح محصلتها مساوية للصفر.

وعندما يتحرك هذا الجزىء متجها إلى جدار الإناء، فإنه يصبح واقعا تحت تأثير جلب نصو الداخل نتيجة للجدنب الجزيئي غير المترن (شكل ١ - ١٠ ـ ب). وعندما يصبح هذا الجزيء على وشك الاصطدام بجدار الإناء ويساهم في الضغط الكلي للغاز، تكون الجزيئات الآخرى المحيطة به من الداخل موثرة عليه بقوى جذب نحو الداخل في محاولة لمنعه من الاصطدام بالجددار، ويذلك يكون ضغط المغاز الملاحظ (P) أقل من الضغط الحقيقي (P) لو كان هذا الجزيء يصطدم بالجدار بقوته الفعلية، أو لو كان هذا الجزيء لا يتأثر بقوي جذب بقية الجزيئات كما في حالة الغاز المثالي.

وإذا فرضـنا أن النقص فى الضغط بسبب قوى جـنب الجزيئــات هو (°P) فإن الضغط الحقيقى للغاز وهو الضغط الكيناتيكى

$$P_i = P + P'$$





(شکل ۱ ۱۰۰۱)

وقد رأى فان درفالس أن ذلك الجزء المفقود من الضفط نتيجة لقوى التجاذب بين الجزيئات يجب أن يقل كلمما ازداد حجم الغاز، أى أن (P') تتناسب عكسيما مع مربع الحجم

$$P' \propto \frac{1}{V^2} \int P' = a / V^2$$

حيث (a) هو معامل التجاذب "Coefficient of Attraction"، أى التجاذب لكل وحدة من وحدات الحجوم، وأن قيمة (a) ثابتة لكل غاز، وعلى ذلك فإن الضغط الكيناتيكي الفعال هو:

$$P_i = P + \frac{a}{V^2}$$

وعند إدخال هذه التعديلات لكل من الضغط والحـجم على معادلة الغاز المثالى، بالنسبة لواحد مول من غاز حقيقى، فإنها تصبح

وأول من وضع هذه المسادلة هو افان درفالس ا ۱۸۷۱م "Van der Waals" ولهذا فهى تعرف باسمه (معادلة فان درفالس) وهى تبين سلوك الغازات الحقيقية (غير مثالية) فى مدى واسع من درجات الحرارة والضغط، بدقة أكبر من معادلة الغاز المثالى. وعند استخدام عدد من مولات الغاز (n) تأخذ المعادلة الصورة الثالية:

$$(P + \frac{na}{V^2}) (V - nb) = nR T$$

ويعرف الثابتان (b:a) بثابتى فان درفالس، ويمكن تحديد كل منهما معمليا، وذلك من قيــاسات الحيــود عن معادلــة الغاز المثالى عند الظروف المنــاسبة من الضـــغط ودرجة الحرارة التى يكون فيها تأثير كل من حجم الجزيئات والتجاذب المتبادل بينها هو السائد.

ويعتسمد تأثير كل من الضغط ودرجة الحرارة على نوع الغماز المستمخدم وعلى وحدات الضغط، ويوضح الجدول التمالي رقم (١) قيم الثوابت (b ،a) لبعض الغازات في معادلة فان درفالس.

جدول رقم (١)

قطر الجزىء (G) انجستروم	(b) (لتر مول <sup>–ا</sup> )	(a) (لتر <sup>۲</sup> جومول <sup>-۱</sup> )	الغاز
۲,٧٦	Y-1· × Y,77	., ٧٤٤	هدروچين
7,33	Y-1 - x Y, YY	٠,٠٣٤	هليوم
Y,94	Y-1. x Y, 1A	1,70.	اكسچين
٣,١٤	Y-1. × Y, 41	1,74.	نتروچين
7,77	Y-1. x £, YY	۳,۵۹۰	ثانى اكسيد الكريون
۲,۲۰	Y-1 · × Y, VI	٤,١٧٠	النشادر
٧,٩	Y-1. x Y, .0	0,£7£	بخار الماء

وإذا عبــرنا عن الضغـط بالجو، وعن الحجــم باللتر، فــإن وحدات (b) هي لتر مول $^{-1}$ . مول $^{-1}$  ، ووحدات (a) لتر $^{Y}$  / جو / مول $^{-1}$ .

ويلاحظ من الجدول السابق أن الغاز الذي يسيل بسهولة اكبر مثل غاز ثاني أكسيد الكربون والنشادر تـكون له أعلى قيمـة للثابت (a)، وهو أمر مـتوقع إذا اعتــبرنا (a) مقياسا لقوى التجاذب بين جزيئات الغاز.

### مثال (١٦):

احسب الضغط المتوقع باستخدام معادلة الغاز المشالى، وباستخدام معادلة فان درفالس، إذا وجد أن واحد مول من غاز النشادر يشخل حجما مقداره واحد لتر عند ٢٥م. الحل: أ\_ بالنسبة للغاز الثالي PV=nRT

ې ۲٤, ٤٦ = 
$$\frac{\Upsilon \P \Lambda \times \cdot , \cdot \Lambda \Upsilon \Lambda \times \Lambda}{\Lambda} = \frac{n RT}{V} = P$$
 .:

(P + na / V<sup>2</sup>) (V - b) = n R T بالنسبة لمحادلة فان درفالس (P + na / V<sup>2</sup>).
 حيث إن 8 - (8 , 1 + 1 ) + (1 × x , y + 1 ) + (2 × 1 ) + (2 × 1 )

### مدى صلاحية معادثة فان درفائس:

إذا كانت معادلة فان درفالس تتفق مع أشكال المنحنيات الناتجة في (شكل ١-٩)، فإن ذلك يعد اختبارا هاما لصلاحية التصحيحات التي أخذت في الاعتبار عند استنباط تلك المعادلة.

ويمكن أن نتبين ذلك بضرب أجزاء الطرف الأيسر فى هذه المعادلة بعضها ببعض، وذلك عند استخدام واحد مول من الغاز، ومثال ذلك:

$$(P + na / V^2) (V - b) = RT = P_1 V_1$$

$$PV - Pb + \frac{aV}{V^2} - \frac{ab}{V^2} = P_1 V_1 \qquad \therefore$$

$$PV - Pb + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} = P_1 V_1 \qquad \text{if} \qquad$$

### أدعند الصفط النخفض؛

عند الضغط المنتخفض يكون حجم الغاز (V) كبيرا، وتكون قيمة Pb صغيرة،  $\frac{a}{V^2}$  بحيث يمكن إهمال الحدود (Pb)،  $\frac{a}{V^2}$  في المعادلة، وذلك بالمقارنة بالمقدار  $\frac{v}{V^2}$  الذي v

$$PV + a / V = P_1 V_1$$

$$PV = P_1 V_1 - \frac{a}{V}$$

أى أن حاصل ضرب حجم الغاز الحقيقى في ضغطه (PV) عند الضغط المنخفض يكون أقل من حاصل ضرب حجم الغاز المقلقى في ضغطه بسبب التحاذب بين الجزيئات، وحينلذ يمكن أن يعزى الانخفاض الملاحظ في منحنى العلاقة بين (PV)، الجزيئات، وحينلذ يمكن أن يعزى الكسيد الكربون إلى الحد المعبر عن قوى المتجاذب بين الجزيئات وهو (- في معادلة فان درفالس؛ وذلك لانه عندما يكون ضغط الغاز لا

## ب. عند الصّفط المرتفع،

إذا كان ضغط الغاز مرتفعا فإن قيمة (P) تكون أكبر من قيمة (V)، وبالتالى يمكن إهمال الحدين اللذين تشترك فيهما (V)، وهما  $\left(\frac{ab}{V^2}\right)$ ، ( $\frac{a}{V^2}$ ) بالمقارنة بالحد (Pb) وتصبح المعادلة بذلك على الصورة التالية:

$$\begin{aligned} PV - Pb &= RT = P_1V_1 \\ PV &= P_1V_1 + Pb \end{aligned} \qquad \therefore$$

أى أن حاصل ضرب الحجم فى الضغط بالنسبة للغاز الحقيقى يكون أكبر من قيمة (P<sub>I</sub>V<sub>1</sub>) للغاز المثالى، وهو ما يفسسر الجزء المرتفع من المنحنى فى (شكل ١ ـ ٩)، والذى يعزى بدرجة كبيرة إلى الحد (b) الذى يمثل حجم الجزيئات وما بينها من تنافر.

ويجب الإشارة إلى أن الحد  $(\frac{a}{V})$  الذى يمثل قوى التجاذب بين الجزيئات، والحد V (Pb) الذى يمثل قوى التنافر بسينها، يعملان فى اتجاهين مستضادين، أى أن  $(\frac{a}{V})$  هى السائدة عند الضغوط المتخفضة، و(Pb) هى السائدة عند الضغوط المتخفضة، و(Pb)

ومن الواضح أنه عند ضغط معين يتعادل تأثيـر أحدهما مع تأثير الآخر، وعندئذ سوف تصبح معادلة فان درفالس مماثلة لمعادلة الغاز المثالي.

### (ج.) عند درجات الحرارة العالية:

 $\left(\frac{ab}{V^2}\right),\left(\frac{a}{-}\right),\left(\frac{ab}{V^2}\right)$  إذا كانت درجة حرارة الغاز عالية جلىا فإن كلا من الحدود (Pb)،  $\left(\frac{ab}{V^2}\right)$  سوف تصبح صغيرة جمال لمرجة يمكن إهمالهما جميعها، وعندئذ تختزل معادلة فان درفالس إلى معادلة الغاز المثالى PV=RT وفي هذه الظروف، تتبع جميع الغازات

]° 51

الحقيقية المعادلة العامة للغازات المثالية، ويتفق ذلك مع ما لوحظ من أن الغازات الحقيقية تتشابه بشكل كبير مع الغازات المثالية عند درجات الحرارة العالية نسبيا.

### د . السلوك الاستثنائي لقار الهدروجين،

يعزى هذا السلوك الاستثنائي لغاز الهدروچين إلى كتلة جزيئاته الصغيرة، ويؤدى ذلك إلى أن تصبح قوى التجاذب بين جزيئات الهــدروچين مهملة تقريبا، ولذلك تصبح الحدود  $\frac{ab}{a}$ )، صغيرة جدا ويمكن إهمالها وتصبح المحادلة:

$$PV - Pb = P_1V_1$$

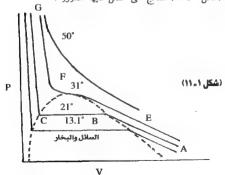
$$PV = P_1V_1 + Pb$$

أى أن حاصل ضرب الحجم فى الغاز (PV) بالنسبة لغاز الهدووچين تكون قيمته أعلى من قيمة (P<sub>I</sub>V) للغاز المثالى، حتى عند الضغوط المنخفضة.

## الظواهر الحرجة Critical Phenomena:

درس العالم «أندروز» "Andrews" عام ١٨٦٩م العلاقـة البيانية بـين حجم غاز ثانى أكــــيــد الكربون وضـغطه عند درجات حــرارة مخــتلفــة، ويطلق اسم «أيزوثرم» "isotherm" على كل منحنى للغاز عند درجة حرارة ثابتة.

ويوضح (شكل ١ ـ ١١) النتائج التي حصل عليها اأندروز؛



ويلاحظ أن أيزونرم ثانى أكسيد الكربون عند ٥٥ كان شبيها بالمنحنى الحاص بالغاز المثالى، ولكن منحنى الغاز عند ٣١م كان يتجه أفقيا لمدة بسيطة عند النقطة (F) مبينا نقصا كبيرا فى الحجم عند حدوث تغير بسيط فى الضغط.

وبيداً هذا التغير في شكل المنحنى عند درجات حرارة أدنى من ذلك بسبب ظهور ثانى أكسيد الكربون السائل في هذه الحالات، ويكون الجزء الأفسقى في هذه المنحنيات أكثر وضوحا كلما قلت درجة الحرارة.

وعند درجة حرارة ٥, ٢١مُ بمثل الجزء (AB) من المنحنى انضغاط الغاز فى حالته الغازية، وتبدأ إسالة ثانى أكسيد الكربون عند النقطة (B) ويستمر المنحنى أفقيا كما فى (BC) حيث يتحول الغاز إلى سائل عند ضغط ثابت.

وتكون إسالة الغاز تامـة عند النقطة (C)، ثم يرتفع المنحنى (CD) رأسيـا إلى أعلى موضحا نقصا بسيطا في الحجم بزيادة الضغط، وهي خاصية مميزة للسائل الذي لا يتأثر كئبرا بالضغط.

وتوضع هذه الاعتبارات، أنه عند أى نقطة داخل المساحة الحاصة بالقطع المكافئ. والموضحة حـدودها بالخط المتقطع، يكون فيهـا كل من السائل والبخار مـوجودين، أما خارج حدود هذه المنطقة فلا يوجد إلا البخار وحده (الغاز) أو السائل وحده.

ويوضح المنحنى أو الأيزوثرم (EFG) الحدود الفساصلة بين الحالة الغسارية والحالة السائلة، وعند النقطة (F) لا يمكن التمسيز بين الحسالة الغازية والحالسة السائلة، ويمكن القلول أن ثانى أكسسيد الكربون يوجد عند هذه النقطة فى الحسالة الحرجة اكتربون يوجد عند هذه النقطة فى الحسالة الحرجة المغرف المنحنى المار بهذه النقطة بالأيزوثرم الحرج، كما تعرف درجة الحرارة التى يحدث عندها هذا المنحنى، وهى المثم، بدرجة الحرارة التى يحدث عندها هذا المنحنى، وهى المثم، بدرجة الحرارة الحرجة.

ويمكن ملاحظة هذه الظاهرة الحرجة التى اكتشفها «أندروز» فى حالة ثانى أكسيد الكربون، بالنسبة لأى غاز آخر، وبذلك فإن درجة الحرارة الحرجة تعد خاصية مميزة لأى غاز، ويمكن تعريفها كما يلى:

درجة الحرارة الحرجة هي الدرجة التي عند درجات حرارة أدنى منها تؤدى الزيادة المستمرة في الضغط الواقع على الغاز إلى إسالته، وعند درجات حرارة أعلى منها لا يمكن إسالة الغاز مهما كان الضغط الواقع عليه.

ويعــرف الضغط اللازم لإســالة الغاز عند درجــة الحرارة الحــرجة باسم الفــغط الحرج، كما يعرف الحجم الــذى يشغله واحد مول من الغاز عند هذه الظروف، أى عند الضغط الحرج ودرجة الحرارة الحرجة، باسم الحجم الحرج.

## الثوابت الحرجة للغاز ومعادلة فان درفالس:

من المعلوم أنه يمكن تعيين بعض الثوابت الحرجة للغاز مثل درجة الحرارة الحرجة أو الحجم الحرج معمليا من خالال تجارب بسيطة. وقد وجد أن معادلة فان درفالش تتماشى جيدا مع سلوك الغاز الحقيقى حتى عند الاتزان بين السائل والغاز، إلا أنه عند درجة حرارة معينة فإن استخدام قيم بعينها لثوابت معادلة فان درفالس (a، d) سوف يؤدى إلى نقطة انقلاب Inflection Point على الخط البياني بين P، V. وعندئذ تكون قيم كل من الضغط P، والحجم V المحسوبة عند هذه الدرجة، ويواسطة معادلة فان درفالس والمتطابقة مع الأيزوثرم الحرج (أي عند بداية إسالة الغاز).

 $P_{C}$  ،  $T_{C}$  ،  $V_{C}$  ويكننا باستخدام معادلة فــان درفالس حساب الشوابت الحرجة R ، R

إذا بدأنا بمعادلة فان درفالس مع اعتبار n = n

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$$

فإنه يمكن إعادة صياغتها على النحو التالي:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

وحيث إنه رياضيــا وعند نقطة الانقــلاب تصبح قــيم التــفاضل الأول والثــانى (للضغط بالنسبة للحجم) على الأيزوثرم الحرج تساوى صفر . أى أن

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{RT}{(V - b)^2} + \frac{2a}{V^3}$$
$$\frac{d^2P}{dV} = \frac{2RT}{(V - b)^2} + \frac{6a}{V^4}$$

وبمساواة المعادلتين السالفستين بالصفر وإضافة معادلة فان دوفالــس إليهما، يصبح لدينا ثلاث معادلات معلومة هي على النحو التالي:

$$\begin{split} P_C &= \ \frac{RT_C}{V_C - b} - \frac{a}{V_C^2} \\ O &= - \frac{RT_C}{(V_C - b)^2} + \frac{2 \ a}{V_C^3} \\ O &= \frac{2 \ RT_C}{(V_C - b)^2} - \frac{6 \ a}{V_C^4} \end{split}$$

وبحل المعادلات الثلاث يمكن الحصول على القيم التالية:

$$b = \frac{1}{3} V_C$$
 ,  $a = 3 P_C V_C^2$  ,  $R = \frac{8 P_C T_C}{3 T_C}$ 

وبترتيب القيم السابقة يمكن الحصول على قيم Pc ، Tc على النحو التالي:

$$T_C = \frac{8 \text{ a}}{27 \text{ Rb}}$$
 ;  $P_C = a / 27 \text{ b}^2$ 

ويوضح جدول (٢) قيم الثوابت الحرجة لبعض الغازات الشائعة:

جدول رقم (٣) قيم الثوابت الحرجة لبعض الغازات الشائعة

الغاز	درجة الحرارة الحرجة (K)	الضغط الحرج (جو)	الحجم الحرج (cc/ mol)
بخار الماء	7.735	Y1V,V	٤٥,٠
هليوم	٥,٣	۲,٦	7,۷٥
هدروچين	77.7	17,4	٠, ٥٥
نتروچين	177,1	77,0	40,0
أكسچين	107,2	£9,V	V1,1
ثانى أكسيد الكربون	7.2.7	٧٣,٠	10.0
النشادر	5.0,7	111,0	47,5
ثانى أكسيد الكبريت	7, -73	7,77	170,-
بخار البنزين	7,170	٤٧,٩	441.5

مثال (۱۷):

إذا كان غــاز ثانى أكسيــد الكربون يسلك سلوك الغاز الحـقيقى، احــسب ضغط واحد مــول عند درجة حرارة  $\dot{v}$  وحــجم قدره  $\dot{v}$  علما بأن درجــة الحرارة الحرجة له هى  $\dot{v}$   $\dot{v}$  الضغط الحرج له  $\dot{v}$  جو .

بالتعويض فى معادلة فان درفالس واستخدام قيمتى b ،a ودرجة الحرارة ٢٥مُ والحجم ١٥٠ سم يمكن حساب قيمة P عند هذه الظروف.

$$(P + \frac{a}{V^2}) (V - b) = RT$$

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \qquad \therefore \qquad K \ Y \P A = T \ ( \ J \ ) \ , \ 10 = V$$

$$\frac{\Upsilon, \Upsilon}{\Upsilon(\cdot, 10)} - \frac{(\Upsilon \P A) (\cdot, \cdot \Lambda \Upsilon 1)}{\cdot \cdot \cdot \cdot \Upsilon \Lambda - \cdot \cdot \cdot \cdot \Lambda } = P \qquad \therefore \qquad \qquad 17. \ Y =$$

## الحرارة النوعية للغازات:

يمكن تسخين الغماز إما تحت ضغط ثابت، وإما تحت حجم ثمايت، ولهذا توجد لدينا حرارة نوعيـة لكل غاز تحت ضغط ثابت (Cp)، وحرارة نوعية أخرى تحت حجم ثابت (Cy). والحرارة النوعية للغاز تحت ضغط ثابت (Cp) أعلى دائما من الحرارة النوعية تحت حجم ثابت (Cv)، وذلك لأن تسخين الغاز تحت ضغط ثبابت يسمح له بالتمسدد، وبذلك يبذل شغلا يحتاج إلى بعض الطاقة التي تسوافر له على هيئة حرارة. أما الغاز المسخن تحت حجم ثابت فلا يبذل شغلا ما، ولهذا لا نحتاج إلى طاقة كبيرة لرفع درجة حرارة الغاز.

والنسبة بين  $\delta = C_p/C_V$  ويمكن نظريا أن نعتبر أنه إذا كانت كل الحرارة التي تعطى للغاز تتحول إلى حركة خطية للجزيئات، فإن  $\delta = 1,777$  بافتراض أن الطاقة اللخلية للغاز مستقلة تماما عن حجمه، أى لا تعتمد على حجم الغاز، ولكن نظرا لوجود قوى تجاذب بين الجزيئات، فإن هذا الفرض غير حقيقى بالنسبة للخازات الحقيقة.

وقد وجد عسمليا أن السعة الحرارية الجسزيئية "Molar Heat Capcity" للغازات الحقيقية تكون أكبر من القيمة للحسوبة نظريا، وذلك بسبب إهمال جزء من الطاقة في القيم المحسوبة. ويمكن تقسيم طاقة الجزيئات إلى نوعين: الطاقة الحركية الخطية -Trans المفادا، وطاقة الجزيشات الداخلية وهي تشمل طاقة اللف Rotational، وطاقة التنبذب Vibrational.

وفى حالة الخازات التى تتكون من ذرات مفردة Monoatomic من الخازات التى تتكون من ذرات مفردة Monoatomic مثل الخازات الخاملة، يبدر أنها لا تملك إلا البطاقة الحركية الحطية فقط، وحسى إن وجدت لها طاقة لف، فهى قليلة جدا ولا تتغيير بتغير درجة الحرارة ويمكن إهمالها، وهذا يفسر السبب في أن الخازات النادرة أو الخاملة تتفق سعتها الحرارية الجزيئية مع القيم المحسوبة.

أما بالنسبة للغازات التي تتكون جزيشاتها من ذرتين فـإن لها طاقـة لف وطاقة تلبذب، بالإضافة إلى حركتها الخطية، ويؤدى ذلك إلى الحيود عن قيمة (δ) المحسوبة، وكلما زاد عدد الذرات المكونة للجزىء زاد حيود قيمة (δ)، وفيما يلى قيم (δ) لبعض الغازات الشائعة.

δ	الغاز	δ	الغاز
1,7.	كلوريد الهدروجين	1,11	أرجون
1,71	<b>ٿائي آکسيد الکريون</b>	1,51	هدروچين
1,71	elli	1,2.	نتروچين
1,77	التشادر	1,2.	أكسجين

### تأثير چول. طومسون Joule - Thomson Effect:

عندما يتمدد الغاز المثالى فإن طاقت الداخلية لا يحدث بها أى تغيير، وذلك لأن قيمة حاصل ضرب الضغط فى الحجم (PV) تبقى ثابتة قبل التمدد وبعده، وبذلك يمكن تمثيلها بخط مستقيم مواز للمحور الأفقى فى الرسم البيانى الممثل للعلاقة بين (PV)، (P).

أما الغازات الحقيقية فهى تتكون من جزيئات تقع بينها بعض قوى التجاذب، ولهذا فإن الغاز الحقيقى عندما يتصدد فى الفراغ فإنه لابد أن يستخدم جزءا من طاقته للتغلب على قوى الجذب الواقعة بين جزيئاته.

وإذا كان هذا الغاز معزولا تماما عن الوسط المحيط به فيإن هذا الجزء من الطاقة يجب أن يؤخذ من طاقة الغاز نفسه، ويترتب على ذلك انخفاض درجة حرارة الغاز المقيقى عند تمده. وتسلك جميع الغازات المعروفة هذا المسلك، فتنخفض درجة حرارتها عندما يسمح لها بالتمدد فجأة، فيما عدا غاز الهدروجين وقليل من الغازات الاخرى.

وبما أن قيمة (PV) بالنسبة للمغاز الحقيقى وعملاقتها بالضغط ليسست ثابتة على

الدوام، فإنه يمكن اعتبار القرق في قيمة (PV) قبل التمدد وبعده، مقياسا للتغير في درجة حرارة الغاز.

T<sub>2</sub>

T<sub>1</sub>

T<sub>1</sub>

P<sub>1</sub> P<sub>2</sub> P P<sub>3</sub>

(شکل ۱۲.۱)

وإذا أخذنا (شكل ١-١٦) في الاعتبار فإن الغاز عندما يتمدد (P<sub>1</sub>) إلى (P<sub>1</sub>) ألى (P<sub>1</sub>) المنتخفض درجة حرارته، وبالنسبة الغاز في درجة حرارة أعلى نسبيا (T<sub>2</sub>)، فإن الانخفاض في درجة حرارة يكون قليلا نسبيا؛ لأن الفرق بين قيمة (P<sub>2</sub>) قبل التمدد وبعده يكون أقل بكثير من الغاز

عند درجة حرارة (T<sub>1</sub>) الذي يمثله المنحنى (١)، ويكون فيه الفرق بين قيم (PV) قبل التمدد وبعده كبير إلى حد ما.

أما المنحنى (٣) عند درجة الحرارة العالية (T3) فإن قيمة (PV) تكون أكبر قبل التمدد من قيمتها بعد التمدد، ولهذا فإن تمدد الغاز في هذه الحالة يكون مصحوبا بازدياد في درجة حرارته.

أما في حالة الضغط بالغ الارتفاع مثل (P3) فإن قيمة (PV) في جميع الحالات تكون أكبر قبل التسمدد عنها بعد حدوث التمدد، ولهداً يكون تمدد الغاز في هذه الحالة أيضا مصحوبا بازدياد في درجة حرارته.

وأغلب الغازات الحقيقية تسلك عند تمدها كما في حالة المتحنى (١)، (٢) عند درجات الحرارة المتوسطة، ويكون تمددها مصحوبا بانخفاض في درجة الحرارة.

أما الغازات التى تشبه الغاز المثالى فى سلوكها مثل غاز الهدروچين وغاز الهليوم فهى تتبع فى سلوكها المنحنى رقم (٣) ويصحب تمددها فى درجات الحرارة العادية ارتفاع طفيف فى درجة حرارتها، ولكن عند تبريد هذه الغازات إلى درجات حرارة منخفضة فإنها تسلك مسلك بقية الغازات التى يمثلها المنحنيات رقم (٢)، (١).

### اسالة الفازات Liquefaction of Gases

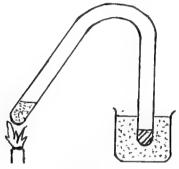
يتضح من دراسة الظواهر الحرجة أنه يمـكن إسالة الغازات بشرط أن تكون درجة حرارتها أقل من درجة حرارتها الحرجة وذلك بتأثير ضغوط عالية.

ونظرا لأن ما يعسرف بالغازات الدائمة مثل الهليوم، والهـــدروچين، والنتروچين والاكسچين لهـــا درجات حرارة منخفـضة جدا، فقـــد احتاج الأمر إلى اســـتخدام طرق خاصة لإسالتها عند درجات حرارة أدنى من درجات حرارتها الحرجة.

وتتميز الغازات بأن الطاقة الحركية لجزيئاتها عالية جدا، ولهذا فإن جزيئاتها تكون دائما في حركة مستمرة سريعة وعشوائية، أما السوائل فإن قـوى التجاذب بين جزيئاتها قوية إلى حد ما، وبذلك يتهيأ لها وزن وحـجم معلوم. وتصبح جزيئاتها أقل حرية في حركتها من جزيئات الغاز.

ويؤدى خفض درجة حرارة الغاز إلى تقليل الطاقة الحركية لجزيئاته، كما أن زيادة الضغط الواقع على الغاز يؤدى إلى حدوث نوع من التلاصق بين هذه الجزيئات، وعندئذ يمكن بخفض درجة الحرارة وزيادة الضغط تحويل الغاز إلى سائل. وقد كان العالم فاراداى (١٨٢٣م) أول من قــام بدراسة منتظمة لإسالة الغازات، وتمكن من إسالة عدة غازات بخفض درجة حرارتها وزيادة الضغط الواقع عليها.

وقد استخدم فاراداى جهازا مبسطا كما فى (شكل ١ ـ ١٣)، وهو يتكون من أنبوبة زجاجية على شكل حرف (U) ووضع المادة فى أحد طرفيها وقام بتسخين هذا الطرف، على حين غمر الطرف الآخر للأنبوبة فى مخلوط مبرد. وعند تصاعد الغاز من طرف الأنبوبة الساخن يزداد الضغط فى داخلها، وعند وصول الغاز إلى الطرف البارد من الأنبوبة يتحول جزء منه إلى سائل نسيجة لحفض درجة حرارته وزيادة الضغط الواقع علمه،



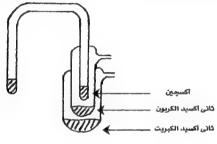
(شکل ۱-۱۳)

وقد تمكن فاراداى من إسالة بعض الغازات بهذه الطريقة مثل غاز ثانى أكسيد الكربون، وكبريتيد الهدروجين، وغاز الكلور، والنشادر، وثانى أكسيد الكبريت، ولكنه فشل فى إسالة غازات أخسرى مثل الأكسسچين والتسروچين، والهليوم، والمهدروچين ولذلك أطلق على هذه الغازات اسم الغازات الدائمة "Permanent Gases" مع العلم بأن فاراداى استخدم ضغطا قدره ٣٠٠٠ مم زئبق. والسبب فى هذا الفسل هو أن فاراداى لم يستطع تبريد هذه الغازات الأخيرة إلى ما دون درجة حرارتها الحرجة التى تتميز بانخفاضها انخفاضا كيرا.

وقد استخدمت بعد ذلك طرق أخرى لإسالة مثل هذه الغازات الدائمة أهمها:

### طريقة بكتيت Pictet Method (۱۸۷۷م)،

غيم العالم بكتيت في إسالة غازى الأكسچين والهدروجين بطريقة تسابع التبريد واستخدم في هذا جهازا كالمبين في (شكل ١ ـ ١٤) وهو يتكون من أنبوبة ثلاثية الجدران، ووضع في الغلاف الجدران، ووضع في الغلاف الجدران، ووضع في الغلاف الثاني ثاني أكسيد الكربيت المسارا المكن المكن أنسي أكسيد الكربون المسال، وعند تبخير هذه السوائل تبخيرا سريعا أمكن الحصول على درجة حرارة منخفضة، وتمكن بذلك "بكتيت» عن طريق التبريد المتابع الوصول إلى درجة حرارة ٥- ١٣م، وكانت هذه الدرجة كافية الإسالة غاز الأكسچين.



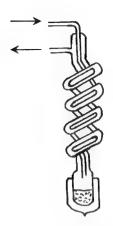
(شکل ۱ـ۱٤)

وقد تمكن «بكتيت» من الوصول إلى درجات حرارة أقل من ذلك تصل إلى نحو -٢١٨م للاكســجين ونحو -٢٢٨,٧م للنيــون، ونحو -٣٣٩,٩م للهــدروچين، ونحو -٢٦٧,٨٤م للهليوم باستخدام الضغط والتبريد المتنابع.

### طريقة ليند . هامبسون Lind Hampson طريقة ليند .

تعتصد هذه الطريقة على استخدام تأثير «جول ـ طومسون» وفيها يضغط الهواء الخالى من ثانى أكسيد الكربون والرطوبة والمواد العضوية وعمر فى أنبوبة حلزونية تحت ضغط ٢٠٠ جو، ويحيط بهذه الأنبوبة غلاف تبريد يحتوى على غاز النشادر (شكل ١ ـ ١٥). وعند خروج الهدواء البارد والمضغوط من فتحة ضيفة ينخفف ضغطه من ٢٠٠ جو إلى ١١ جمو فجأة، فيبرد الهدواء نتيجة لتمدده الفجائى بتأثير جول ـ طومسون؛ لأنه استخدم جزءا من طاقته الداخلية للتغلب على قوى التجاذب بين جزيئاته الناشئة عن الضغط العالى.

. 01



(شکل ۱۵۰۱)

وقـد نجح «ليند» فى إسالة بعض الـخازات الدائمـة مثل الأكــسجين والنتــروجين باستخدام هذه الطريقة.

## طريقة كلود ـ هيلان Cloud - Haylan:

تعتــمد هذه الطريـقة على التــمدد الأديباتي لــلغاز "Adiabatie Expansion"، وفيها يسمح للهواء أن يعمل شغلا ميكانيكيا مما يساعد على خفض درجة حرارته بشكل أكبر من الطريقة السابقة.

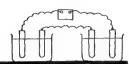
ويستخدم لهذا الغرض جهماز يضغط فيه الهواء بمكبس خاص، ويمر الهواء في خلال أنبوبة خاصة ومنها يتتقل الهواء إلى منطقة واسعة حيث يتمدد ويعمل شغلا على مكبس في الآلة. ويعاد ضغط الغاز بواسطة المكبس الآلي عدة مرات حتى يتحول إلى سائل.

وقد استخدمت هذه الطريقة فى إسالة عــدد كبير من الغازات، وأمكن بواسطتها إسالة غاز الهليوم عام ١٩٠٨م.

# الياب الثانم

### الحالة السائلة

## **Liquid State**



توجد المادة فى حالات ثلاث هى الحالة الغــازية، والحالة السائلة، والحالة الجامدة أو الحالة الصلبة.

ويقع الفرق بين هذه الحالات الثلاث في كمية الطاقة الحركية التي تمتلكها جزيئات المادة، فالطاقة الحركية للجزيئات تكون أعلى ما يمكن في الحالة الغازية، ولهذا نجد أن قوى التجاذب بين جزيئات الغازات ضعيفة إلى حد كبير مما يسمح لها بقدر كبير من حرية الحركة، كما يسمح لها بالابتعاد بعضها عن بعض.

ومما يؤكد ذلك أن الغازات تستطيع أن تملأ أى حيز توضع فيه، كـما أنها تتشر مسريعا من مكان إلى آخر، فنحن نستطيع أن نشم رائحــة الشواء من بعد، كما أننا نشم رائحة الحريق من مسافات بعيدة عن مكان النيران.

وعندما يتعرض الخاز إلى التبريد أو الانضخاط، تقل الطاقة الحركسية لجزيئاته، ويقترب بعضها من بعض، فنزداد بذلك قوى التجاذب بينها. وعندما تتخفض درجة حرارة الغاز إلى حد معين تبدأ جزيئاته في التجمع معا ويتحول الغاز إلى سائل.

وإذا استمرت درجة حرارة السائل فى الانخفاض، تقل أيضا الطاقة الحركية لجزيئاته وتزداد قوى التجاذب بينها إلى حد كسبير، وعند حد معين يتحول السائل إلى مادة جامدة.

وتتناسب قـوى التجاذب بين الجزيئات تـناسبا عـكسيا مع الأس الـــابع للمسافات التي تفـصل بينها، ولهذا فإن قوى التجاذب بينهـا تكون عظيمة القدر عندما تفصل الجزيئات مسافات صغيرة لا تزيد على قطر هذه الجـزيئات كما في حالة الســوائل. وهذه القوى الهائلة هي التي تعطى الســوائل خواصها المعـروفة، وهى التى تنغلب على الطاقة الحركية للجزيئات، ولهذا لا تستطيع جزيئات السوائل أن يهرب بعضها من بعض كما فى حالة الغازات، كما أنها تجعل للسوائل حجما ثابتا وتجعلها أكثر كنافة.

وتصل قوى التماسك «Cohesive Force» بين جزيئات السوائل إلى حد هائل يصل إلى عدة آلاف من وحدات الضغط الجوى، ولهذا نجد أن الطبقة الخارجية من جزيئات السائل تضغط على جسم السائل بقوة هائلة، ويتتج عن ذلك أن تصبح السوائل غير قبابلة للانضغاط؛ لأن إضافة عدة وحدات من الضغط الجوى إلى هذه القوى لا يحدث إلا تأثيرا طفيفا في حجم السائل.

ولا يعنى ذلك أن جزيئات السائل قد فقدت قدرتها على الحركة تماما، بل ما زال لها قـدر معين من حرية الحركـة، ولهذا نجد أن السوائل تأخـذ دائما شكل الإناء الذى توضع فيه.

## حواص السوائل:

أهم الخواص التى تتميز بها السوائل عن غيرها هى الضغط البخارى، والتبخر، ودرجة الغليان، وخاصية التوتر السطحى، واللزوجة التى تميز سائلا عن آخر.

### الضغط البخاري Vapour Pressure:

نحن نعرف جميـما أن الملابس المبللة بالماء، عند تعليقها في الهواء، تضـقد ما بها من ماء تدريجيا، ثم تجف تماما في نهاية الأمر.

كذلك إذا وضعنا قليلا من الماء فى إناء مفـتوح وتركناه فى الهواء، فإننا نجد بعد مدة أن مستوى الماء فى هذا الإناء قد انخفض إلى حد ما، ثم يختفى منه الماء تماما بمرور الوقت.

وتعرف هذا الظاهرة باسم التبخر «Evaporation» وفيها تتحول جزيئات السائل إلى ما يشبه جـزيئات الغاز، وتنطلق بحرية في الهواء، ويعنى هذا أن الـسائل قد تحول إلى بخار.

ونظرا لأن الطاقة الحركية لجزيشات المادة تتناسب تناسبا طرديا مع درجة الحرارة، فإن الطاقة الحركية لجزيئات السائل تزداد بزيادة درجة الحرارة، بذلك يزداد تبخر السائل.

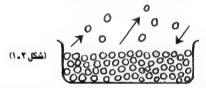
وعند ثبـوت درجة الحـرارة لا تكون الطاقــة الحركــية لجــميع جــزيئات الســائل متساوية، أي أنها لا تنطلق جميــعا بسرعة واحدة، بل تكون هناك بعض الجزيئات التي تقل طاقتهــا الحركية عن متوسط الطاقــة الحركية لإغلب جزيئات الســـائل، كما أن هناك نسبة أخرى من الجزيئات تكون طاقتها الحركية أعلى من هذا المتوسط.

وتستطيع بعض هذه الجنزيتات ذات الطاقة الحركسية العالية أن تتسغلب على قوى التجساذب بينها وبين بقيسة جزيئات السسائل، وأن تهرب من سطح السائل صساعدة إلى الفراغ الواقع فوق هذا السطح.

وعندمــا يزدحم هذا الفــراغ بــجزيـئات الــــائــل الهــاربة، تحــدث بينهــا بعض الاصطدامات، نما يقلل من الطاقة الحركية لبعض هذه الجــزيئات، فتعود مرة أخرى إلى سطح السائل.

وعند كل درجة حرارة تحدث حالة اتزان بين عدد الجزيئات التي تشرك سطح السائل، وبين عدد الجزيئات التي تعود إليه في وحدة الزمن.

وتمثل الجزيئات التى تبقى بالضغط البخارى لهذا السائل، وتزيد نسبة هذه الجزيئات بارتفاع درجة الحرارة، وتقل بانخفاضها، ولهذا فإن الفسغط البخارى للسائل لا يعتمد على كمية السائل، ولكنه يعتمد أساسا على درجة الحرارة.



ومن الواضح أن هروب بعض الجـزيئات عـالية الطاقـة من سطح السائـل سوف يؤدى إلى خفض متوسط الطاقة الحركيـة للجزيئات التى تتبقى فى هذا السائل، ويترتب على ذلك أن عملية التبخر تؤدى إلى خفض درجة حرارة السائل.

وعند رفع درجة حوارة السائل، تزداد مسرعة التبخر لأن متوسط الطاقـة الحركية لجزيئات السمائل قد زاد، وزاد معها المعــدل الذى تترك به الجزيئات عمالية الطاقة سطح السائل.

ويختلف معدل التبخر من سائل إلى آخر؛ لأن قوى السجاذب بين الجزيئات تختلف من سائل إلى آخر، ومشال ذلك كل من الإثير والماء، ففي حالة الإثير تكون قوى التجاذب بين جزيئاته ضعيفة إلى حمد ما، ولهذا لا تحتاج جزيئات الإثير إلى طاقة عالية كى نتغلب على قوى التجاذب الضعيفة الواقعة بينها. أما في حالة الماء، فإن قوى التجاذب بين جزيئات علماء التى قد تهرب من سطحه التجاذب بين جزيئات الماء التى قد تهرب من سطحه وتتحول إلى بخار، إلى طاقة أعلى بكثير من مثيلتها في حالة الإثير. ولهذا السبب فإنه عند نفس درجة الحرارة يعد الإثير أكثر تطايرا وأعلى في ضغطه البخارى عن الماء.

### الحرارة الكامنة للتبخر (التصعيد):

نفرض أننا وضعنا قدرا معينا من سائل ما في حيز مقفل، فإن هذا السائل سوف يكون له ضغط بخارى معين عند درجة حرارة معينة. ولنفرض أننا وصلنا الفراغ الواقع فوق سطح السائل بمضخة ماصة، فإن البخار الواقع فوق سطح السائل مسيزاح، مما يؤدى إلى اختلال عملية الاتزان السابقة، ويستج عن ذلك صعود عدد آخر من جزيئات السائل ليسملاً هذا الفراغ، وزيادة علد الجريئات الصاعدة من سطح السائل على علد

ونظرا لأن الجزيئات ذات الطاقة العالية هي التي تترك سطح السائل، فإن متوسط الطاقة الحركية للجزيئات التي تبقى في السائل سوف يقل. ويعنى ذلك أن درجة حرارة السائل ستنخفض بالتبخير، وإذا أريد إجراء عملية التبخر دون تغير في درجة حرارة السائل، فلابد من تزويد السائل بطاقة من الحارج لحفظ درجة حرارته ثابتة.

ويطلق على كمسية الحرارة التى يزود بها السمائل لتبخيره دون رفع درجة حرارته اسم الحرارة الكامنـة للتصعـيد «Latent Heat of Vaporization»، وهى تقاس عادة بعدد السعرات اللازمة لتبخير واحد جرام من السائل دون رفع درجة حرارته.

### تأثير الحرارة على الضفط البخاري لسائل:

يتبين مما سبق أن رفع درجة حرارة سائل ما يؤدى إلى زيادة عـدد الجريئات التي تترك سطحه فيزيد بذلك الضغط البخارى للسائل.

ومما يساعد على زيادة الضغط البخارى أن رفع درجة الحرارة يؤدى إلى خفض التـوتر السطحى للسـائل، وبذلك لا تحـتــاج الجزيئــات التى تتــرك سطح السـائل إلى السرعات العالية لمخادرتها سطح السائل، التى تلزم لها عندما يكون السائل باردا.

> ويمكن تمثيل تغير الضغط البخارى بتغير درجة الحرارة بالمعادلة التالية: a . . .

$$\log P = \frac{a}{T} + b$$

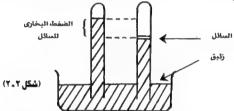
حيث P هي الضغط البخاري للسائل، و b ، a ثابتين.

### تعيين الضغط البخاري لسائل،

هناك طريقتان لتعبين الضغط البخارى للسائل، تعرف إحداهما باسم الطريقة الساكنة «Static Method»، وتعرف الأخرى باسم طريقة الغاز المشبع «-Static Method».

### ١ - الطريقة الساكنة:

الجهاز المستخدم فى هذه الطريقة جهاز بسيط، يتكون من أنسوبتين بارومتريتين، تملأ الأولى منهما بـالزئبق فقط، على حين تملأ الأنبوبة الثانيـة بالزئبق وتوضع بها بضع قطرات من السائل المراد تعيين ضغطه البخارى، وفى هذه الحالة يعلو السائل فوق سطح الزئبق.



وبعد مضى وقت قليل يبدأ السائل فى التبخر، وعند الوصول إلى حالة الاتزان بين السائل وبخاره، يحدث انمخفاض فى سطح الزئبق فى الأنبوبة الثانية نسيجة لضغط بخار السمائل. يدل الفرق فى ارتفاع عمسود الزئبق فى الأنبوبتين على الضغط البسخارى للسائل عند درجة حرارة التجربة.

### ٣ - طريقة الغاز المشبع:

تؤخذ كــهـة معـــلومة الوزن من السائل المراد تعــين ضغطه البخـــارى وتحفظ عند درجة حرارة ثابتة، ثم يمرر فى هذه العينة تيـــار بطىء من غاز خامل مثل غاز النتروچين على هيئة فقاعات.

وعند مرور هذه الفقاعات في السائل، تتشبع ببخار السائل وتحمله معها عندما تصعد إلى سطح السائل، ويطلق هذا البخار في الهواء. وبمرور الوقت تحمل هذه الفقاعات معها كميات محسوسة من بخار السائل نما يؤدي إلى نقص وزنه.

18

ويعد النقص في وزن السائل معادلا لوزن البخار الذي حملته معها فقاعات الغاز وأطلقته في الهواء.

فإنه بمكن حساب ضغطه البخاري P عند درجة الحرارة T من المعادلة العامة للغازات.

$$PV = nRT$$
  $\therefore P = n \frac{RT}{V}$ 

$$P = \frac{g}{M} \frac{RT}{V}$$
  $\therefore$  الضغط البخارى  $\therefore$ 

عند إمرار ٣٠ لترا من غــاز النتروچين الجاف خلال ٥٠ جرامــا من رابع بروميد الكربون (CBr₄) عند درجة حبرارة ٧٧ ملزيوس، كان وزن السبائل المتبقى عند حالة الاتزان ١٧٥ . ٨٤ من الجرامات.

احسب الضغط البخاري لرابع بروميد الكربون.

$$= 11 + (3 \times \cdot \Lambda) = 1777 جرام$$

ودرجة الحرارة (
$$T$$
) =  $YYY + YV = (T)$  مطلقة

.. ضغط بخار السائل المشبع

$$P = \frac{g}{M} \frac{RT}{V} =$$

ويساوي ۳, ٤٢ = ٧٦٠ x ٠,٠٠٤٥ سم زئبق.

### مثال (٢):

احسب ضعط بخار الماء الشبع عند ۲۷ ملزيوس، إذا علمت أن ۱۰۰ لتر من غــاز الهليــوم الجاف عند إمــوارها في ٦٥,٤٤ من الجــرامــات من الماء، تركت وراءها ٦٢,١٣ جرام من الماء.

الحل : الوزن الجزيئي للماء 
$$(M)$$
  $(M)$   $(M)$   $(B)$   $(B)$   $(B)$  وزن الحاء المتبخر  $(B)$   $(B)$ 

۱۸ × ۱۰۰ ۲۴,۳۲ = ۷۱۰ × ۰٫۰۳۲ سم زئیق

# نقطة الغليان:

لكل سائل درجة حرارة خاصة يغلى عندها وتعرف باسم نقطة الغليان.

وعند تسخين سائل ما تبدأ بعض فقاعات البخار فى التكون فى وسط السائل، وتحتوى كل فقاعة من هذه الفقاعات على ملايين من جزيئات السائل على هيئة بخار. وعندما يكون ضغط البخار فى هذه الفقاعات منخفضا، فإن هذه الفقاعات لا تصمد طويلا، وتنهار قبل أن تصل إلى سطح السائل.

أما إذا كان ضغط البخار في هذه الفقاعات مثل الضغط الجوى الواقع على سطح السائل، فإنها تصعد إلى سطح السائل وتتصاعد منها جزيئات البخار في الهواء.

وهكذا يمكن القول بأن السائـل يغلى عندما يصبح ضغط بخاره مـساويا للضغط الجـوى الواقع على سطح الســائل، ولهــذا نجد أن الماء يغلــى عند ١٠٠ سلزيوس عند سطح البحــر أى تحت ضغط جوى مـقداره ٧٦٠ مم زئبق، ولكن إذا انخـفض الضغط

م الم

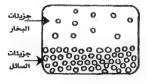
ويلاحظ أن درجة غـليان السائل تـظل ثابتة حتى يتم تحول السائـل إلى بخار، ويلزم تزويد السائل بطاقة حرارية حتى يتحول إلى البخار، وتعرف كمية الحرارة اللازمة لتحويل واحد جرام من الماء إلى بخار تحت ضغط ثابت باسم الحرارة الكامنة للتصعيد، وهى تساوى ٥٣٩ سعرا فى حالة الماء.

## درجة الحرارة العرجة Critical Temperature.

إذا وضعنا قدرا صغيرا من الماء في إناه من الصلب يتحسمل الضغط المرتفع، ثم سخنا هذا الماء تدريجيا، فإنه بزيادة درجة الحرارة يزداد عدد الجنزيئات التي تترك سطح الماء وتتحول إلى بخار يشغل الفراغ الواقع فوق سطحه.

ومن الطبيعى أن يزداد ضغط بخار السائل فوق سطحه بزيادة درجة الحرارة بسبب تصاعد أعداد أخرى من جزيئات الماء. وعندما يزدحه هذا الحير المقفل بجزيئات البخار تبدأ هذه الجزيئات في الاقتراب من بعضها البعض، في الوقت الذي يؤدى فيه رفع درجة الحرارة إلى تقليل كثافة الماء وتباعد جزيئاته بعضها عن بعض.

وعند درجة حرارة معينة تصبح المسافات الستى تفصل بين جزيئات البخار مساوية للمسافات الستى تفصل بين جزيئات السائل، وعند هذه الدرجة يختفى السطح الفاصل بين السائل والبخار.



وجود سطح فاصل بين جزيئات البخار وجزيئات السائل عند بداية التسخين اختفاء سطح السائل عند الوصول إلى درجة الحرارة الحرجة

-

(命21, 7.47)

وتعرف هذه الدرجة باسم الدرجة الحرجة، وهمى للماء ٣٧٤ سلزيوس، وتعنى درجة الحرارة الحرجة أن السائل إذا سخن فوق هذه الدرجة فإنه سيتحول إلى بخار مهما كان الضغط الواقع عليه. كذلك تعنى أن بخار السائل عند هذه الدرجة لا يمكن أن يتحل إلى سائل مهما كان الضغط الواقع عليه.

ولكل سائل درجة حرارة حرجة خاصة به، فهي للنشادر مثلا ؟ ١٣٣, ولئاني أكسد الكربون ١, ٣١، وللأكسجين -١١٨,٨ أ، وللمتروجين -١٤٧,١.

## التوتر السطحي Surface Tension:

إذا أخذنا أحد الجزيئات التي تقع في وسط سائل ما مثل الجزي، (أ) في شكل (٢ \_ ٤)، نجد أن هذا الجزيء محاط من جميع الجهات بجزيئات السائل الأخرى، أي أن قوى الجهذب الواقعة على هذا الجزيءمتساوية من جميع الجهات، ولهذا فإن هذا الجزيء يستطيم التحرك في أي اتجاه.



أما إذا أخذنا أحد الجزيئات التى تقع على سطح السائل، مثل الجزى، (ب)، نجد أن قوى الجذب الواقعة عليه من الجـزيئات المحيطة به يمينا ويسارا، وإلى الأمام والحلف متـــاوية، ولكن لا يوجد ما يجذب هذا الجـزي، إلى أعلى، ولهذا فإذ قــوى الجذب الواقعة عليه من الجزيئات التى تقع أسفله لا تجد ما يعادلها من الناحية الاخرى.

ويحدث هذا بالنسبة لجميع الجزيئات التي تقع على سطح السائل فهي تنجذب بقوة إلى داخل السائل على يودي إلى انكماش سطح السائل إلى أقل مساحة محكة. ويكن مشاهدة ذلك عند إسقاط قطرة من الماء مثلا من قطارة، فإن قطرة الماء تكون على هيئة كرة بسبب هذه الظاهرة؛ لأن سطح الكرة هو أقل مساحة بالنسبة لأى حجم من الحجوم.

ويمكن تشبيه معطم السائل بغشاء مرن من المطاط يمسك بجميع جزيئات السائل في داخله، ويبدو من ذلك أن سطح السائل يسلك وكأنه غشاء مشدود في حالة توتر، ولهذا يقال أن السوائل لها توتر سطحي متساو في جميع الاتجاهات، وفي جميع النقاط التي تقع على سطح السائل، وهو ما يجعل جميع السوائل لها سطوح أفقية مستوية عاما.

77

ويترتب على ذلك أنه لزيادة سطح السائل، أي زيادة مساحته، ضد قوى الجذب السابقة لابد من بذل قدر من الطاقة، ولذلك يعرف التوتر السطحي للسائل بأنه الشغل اللازم لزيادة مساحة سطحه بمقدار واحد سنتيمتر مربع.

والطاقة الحبرة للسطح Free Energy، وهي تقدر بوحدات الإرج لكل واحمد سنتيمتر مسربع هي أيضا الشغل اللازم لزيادة سطح السائل بمقدار واحد سنتسيمتر مربع، ولهذا فإن طاقة السطح، والتوتر السطحي متساويان حسابيا.

وتؤدى ظاهرة التوتر السطحي للسوائل إلى ارتفاع السوائل في الأنابيب الشعرية.

وتعتميد خاصية التبوتر السطحي على نوع السائل وعلى درجة الحبرارة، فالتوتر السطحي للزئبق أعلى منه في حالة الماء، ويمكن مشاهدة ذلك إذا ألقينا بقليل من الماء على سطح أملس مبثل الزجاج، على حين أن الزئبق لا يستشر بهذا الأسلوب، بل يتجمع على هيئة قطرات كروية الشكل؛ لأن قوى التماسك بين الجزيئات «Cohesion» في حالة الزئبق أكبر من قوى الالتـصاق «Adhesion» بين جزيئات الزئـبق وجزيئات الزجاج.

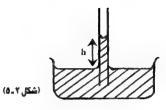
## تاثير درجة الحرارة على التوتر السطحىء

عند رفع درجة حرارة سائل ما فإن الطاقة الحركية لجزيئات السائل تزداد، وتتغلب الجزيئات على قوى التجاذب الواقعة بينها، وتبدأ في الابتعاد بعضها عن بعض مما يؤدي إلى غدد السائل.

وتعتمد القوى المؤثرة على جزيئات سطح السائل، والتي تجذب هذه الجزيئات إلى الداخل، على عدد جزيئات السائل في وحدة الحجوم. ونظرا لتمدد السائل بالحرارة يقل عدد الجـزيئات التي تـشغل وحدة الحـجوم، ويذلك تقل قــوى الجذب الناتجــة من هذه الجزيئات، ويقل معها التوتر السطحي للسائل بارتفاع درجة الحرارة.

### قياس التوتر السطحى لسائل:

عند وضع أنبوبة شـعرية مفتـوحة الطرفين في إناء به سائل، فإن السـائل سوف يصعد في هذه الأنبوبة حتى يصل إلى ارتفاع معين، ويكون وزن السائل الذي ارتفع في الأنبوبة مساويا للقوة الناشئة عن التوتر السطحى للسائل.



ويمكن حساب التوتر السطحى للسائل من العلاقة التالية:

 $\gamma = hgdr$ 

حيث γ هو التوتر السطحي،

h ارتفاع السائل في الأنبوبة الشعرية،

g عجلة الجاذبية الأرضية،

d كثافة السائل،

r نصف قطر الأنبوية الشعرية.

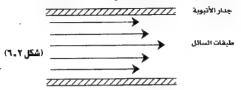
### اللزوجة Viscosity،

تعد اللزوجة إحدى الخواص المييزة للسوائل، وهي عبارة عن مقياس لسبرعة سريان السائل بتأثير قوى معينة. وتختلف سرعة السريان السائل بتأثير قوى معينة. وتختلف سرعة السريان من سائل لآخر، فالماء أقل لزوجة من الجليسرين، ويذلك يعد الماء أقل لزوجة من الجليسرين عند نفس درجة الحرارة.

وتنشأ اللزوجة من اختـلاف قوى الاحتكاك بين طبقات السائل فى أثناء حسركتها بالنسبة لبعضها البعض، ويذلك يمكن القول بأن احتكاك الطبقات المتجاورة فى الجلسرين أكبر من احـتكاك الطبقات المتجـاورة فى الماء، ولهذا تقل سرعة سريـان الجليسرين عن سرعة سريان الماء، ويصبح الجليسرين أكثر لزوجة من الماه.

وإذا فرضنا أننا وضعنا سائلا ما فى أنبوبة ضيقة وأثرنا عليه بقوة ما مثل فرق فى الضغط بين طرفى الانبوبة، ولكن السرعة التى الضغط بين طرفى الانبوبة، ولكن السرعة التى تتحرك بها طبقات هذا السائل تختلف من طبقة إلى أخرى، فالطبقة الرقيـقة الملامسة لجدار الانبوبة تكون ساكنة تقـريبا، وتنزايد سرعة حركة الطبقـات كلما بعدنا عن جدار

الأنبوبة، وتصل هذه السرعة إلى أقصاها فى الطبقات الوسطى من السائل، ثم نقل بعد ذلك تدريجيا حتى تصل إلى جدار الأنبوبة المقابل.



ويعمل هذا الاحتكاك بين طبقات الســـائل على مقاومة الحركة ويؤدى إلى ظاهرة اللزوجة .



وتتأثر لزوجة السوائل بدرجة الحرارة فهى تقل بارتـفـاع درجـة الحـرارة، وتزيد بانخـفـاضهـا، والسبب فى ذلك هو زيادة الطاقة الحـركية لجزيئات السـائل برفع درجة حرارته.

## تعيين معامل اللزوجة:

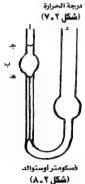
يستخدم لهـذا الغرض جهـاز خاص يعرف باسم «فسكومتر أوستوالد» Ostwald"

"Viscometer" ، أو مقياس اللزوجة لأوستوالد (شكل ٨-٢).

ويتكون هذا الجــهـاز كمــا فى الشكل المقــابل من أنبوية (أ) بها انتــفاخ (ب) متصل بواسطة أنبــوية شعرية بأنبوية أخرى أوسع منها (د).

ولتعيين معامل اللزوجة لسائل، تـــتبع الخطوات التالية:

١ ـ يوضع حجم معلوم من السائل المراد تعيين
 لزوجته في الأنبوبة (د)، ثم يسحب هذا



السائل إلى الأنبوية (أ) بواسطة أنبوية مطاطية حـتى يصل سطح السائل فيها إلى علامة محلدة ولتكن (جـ).

ل نسمح للسائل بالانسياب فى الأنبوية (أ) حتى يصل إلى علامة أخرى ولتكن
 (هـ)، ويعين الزمن الذى استغرقه السائل فى الانسياب من (جـ) إلى (هـ)، ولتفرض أن هذا الزمن (t).

" بفرض أن (I) هو الفرق بين ارتفاعى سطح السائل فى الانتفاخين، و((d)
 كثافة السائل، و(g) عجلة الجافبية الأرضية، فتكون القوة المحركة للسائل
 خلال الأنبوبة الشعرية ((P)

$$P_1 = I d_1 g \dots \qquad (1)$$

ع. بإعادة التــجربة تحت نفس الظروف وباستعــمال سائل آخر مع قــياس الزمن
 اللازم الانسيابه من (ج.) إلى (ه.) تصبح القوة المحركة له هي:

$$P_2 = I d_2 g \dots$$
 (2)

حيث d<sub>2</sub> هي كثافة السائل الثاني.

وبقسمة المعادلتين (١)، (٢) ينتج أن:

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{Id_2g}{Id_1g} = \frac{d_2}{d_1}$$

وقد وجد أن معامل اللزوجة (η) يعطى بالمعادلة التالية:

$$\eta = \frac{\pi P \Gamma t}{d V I}$$

حيث V حجم السائل، وهو مقدار ثابت لأننا نستخدم نفس القسكومستر في التجربتين، وعلى ذلك يمكن إمرار نفس الحجم من السائلين مسافة واحدة، ويمكن إيجاد اللزوجة النسبية لسائل يحساب النسبة بين لزوجته ولزوجة الماء عند نفس درجة الحرارة، وياستخدام للعادلة التالية:

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{t_2 d_2}{t_1 d_1}$$

وبمعلومية لزوجة الماء (η<sub>1</sub>)، وكنافة الماء <sub>ا</sub>6، وكنافة السائل d<sub>2</sub>، وزمن الماء الم. والسائل g يمكن حساب معامل لزوجة السائل η2.

#### معادثة كلاوزيس وكلابيرون Clausius - Clapeyron Equation.

توضح هذه المعادلة العلاقة بين الضغط البخــارى لسائل ما ودرجة الحرارة. وكما ذكرنا سابقا فإن الضغط البخارى يزداد دائما بارتفاع درجة الحرارة.

وقد وجمد العالمان «كلاوزيوس وكلابيسرون» أن هناك علاقة خطيمة بين لوغاريتم الضغط البخاري ومقلوب درجة الحرارة المطلقة والذي تمثله المحادلة التالية:

$$\log P = \text{Constant} - \frac{\Delta H_V}{2.3 \text{ RT}}$$

حيث  $\Delta H_V$  هي حرارة التبخر المولارية مصبرا عنها بأى وحدة حرارة لكل مول وليكن چول/ مول ـ درجة وليكن چول/ مول ـ درجة مطلقة P ه الضغط المخارى للسائل .

وفى حالة استخدام العلاقة السابقة لمقارنة الضغط البخارى للسائل عند درجتى حرارة مختلفتين T2 ، T1 فإن للعادلة تأخذ الصيغة التالية:

$$\log \left( \frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{\Delta H_V}{2.3 \text{ RT}} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

حيث الفسغط البخارى للسائل  $P_2$  ،  $P_2$  عند درجستى الحرارة  $T_2$  ،  $T_3$  على الترتيب .

وتعرف هذه المعادلة بمعادلة «كالاوزيوس ـ كالابيرون».

مثال (٣):

إذا كانت درجة الغليـان العادية للكلوروفورم CH Cl<sub>3</sub> هى ٣٣٤ درجة مطلقة، وضغـطه البخــارى عند ٣٢٨ درجة مطلقــة هو ٠,٨٢٤ جو. احــسب حرارة تــبخــير الكلوروفورم (Δ H<sub>V</sub>) فى للدى الحرارى المذكور.

الحل: حيث إن درجة الغليان العادية تعنى أن الضغط البخارى للسائل هو الضغط الجوى عند هذه الدرجة:

بالتعويض في معادلة كلاوزيوس ـ كلابيرون التالية:

$$\log \left( \frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{\Delta H_V}{2.3 \text{ RT}} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$\log \left(\frac{1.00}{0.824}\right) = \frac{\Delta H_V}{(2.3)(8.3)} \left(\frac{334 - 328}{(328)(334)}\right)$$

مثال (٤):

احسب نقطة غليان الماء عند ضغط قدره 790, · جو، علما بأن حرارة التبخير للماء هي ٧, ٤٠ كيلو چول/ مول.

الحل: نقطة غليان الماء العادية، أي عند ضغط واحد جو هي ١٠٠ م

جو ا
$$\cdot$$
 ، ، · · =  $P_1$  مطلقة ، مطلقة ، خو

بالتعويض في معادلة كلاوزيوس ـ كلابيرون التالية:

$$\log \left( \frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{\Delta H_V}{2.3 \text{ RT}} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$\therefore \log \left(\frac{0.695}{1.00}\right) = \frac{40.7 \times 10^4}{(2.3)(8.3)} \left(\frac{T_2 - 373}{373 T_2}\right)$$

$$\log \left(\frac{1.00}{0.695}\right) = \frac{4.07 \times 10^4}{(2.3)(8.3)} \left(\frac{373 - T_2}{373 T_2}\right)$$

مطلقة  $T_2 : T_2$  مطلقة

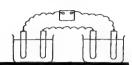
أى أن نقطة غليان الماء عند الضغط ١٩٥,٠ جو



# الباب الثالث

# الحالة الحامدة

#### Solid State



عند تبريد سائل نقى إلى حد معين، يتحول إلى مادة جامدة أو صلبة، "Freezing "وتموف درجة التجمد" Preezing" ("Melting" كنما تعرف نفس هذه الدرجة باسم «درجة الانصهار» Point" ("Point" عند تحول المادة الجامدة مرة أخرى إلى سائل.

ويؤدى تبريد السائل إلى خفض الطاقة الحركية لجزيئاته، وبذلك تزداد قوى التسجاذب بينها، وعندما نصل إلى نسقطة التجسمد تنقطع تقسريبا الحسركة الحسرة للجزيئات، وتأخذ أوضاعا ثابتة لها بالنسبة لبعضها البعض ولا يتبقى لها إلا قدر صغير من الطاقة يسمح لها بالتذبذب حول وضع متوسط بينها.

وعند وصول درجة حرارة السائل إلى درجة التجمد يجب سحب الطاقة من السائل دون أن تتغير درجة حرارته، ويستمر ذلك حتى يتجمد السائل بأكمله. ويعرف هنا القدر من الطاقة باسم الحرارة الكامنة للتجمده "Latent" . Heat of Solidification". كما يعرف أيضا باسم الحرارة الكامنة للانصبهارا "جرام من "Latent Heat of Fusion". وهي كمية الحرارة اللازمة لتحويل ١ جرام من المادة الصلبة إلى سائل عند درجة الانصهار.

#### الضغط البخاري للمواد الجامدة:

المواد الجاملة لها ضغط بخارى مثلها فى ذلك مثل السوائل، ولكن ضغطها البخارى عادة ما يكون متناهيا فى الصغر، ولكن لكل مادة جاملة ضغط بخارى معين عند كل درجة حرارة.

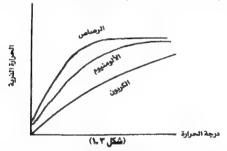
ويمكن تفسيس الضغط البخارى للممادة الجامدة باعتبار أن بعض جزيئات المادة قد تمتلك قدرا زائدا من الطاقة (طاقة التذبذب) أعلى من متوسط هذه الطاقة بالنسبة لسبقية الجزيئــات. وقد تسمح هذه الزيادة فى خروج بعض الجــزيئات القليلة من سطح المادة الجامدة وتصبح مشابهة لجزيئات الغاز.

ويعـرف هذا التغـير من الحالة الجامدة إلى الحالة البخـارية باسم «التــام» "Sublimation"، وهو يحـتاج إلى قدر مـعين من الطاقة، ولـهذا فإنه من المـتوقع أن تكون هناك «حـرارة كامنة للتــسامي» "Latent Heat of Sublimation". وهناك مواد جامدة لها ضغط بخارى عال عند درجات الحرارة العادية مثل اليود والنفثالين والكافور.

## الحرارة النوعية للمواد الجامدة Specific Heats:

كان العالمان «ديلونج ويبتى» Dulong & Petit" هما أول من بيَّن أن الأوزان الذية لكل العناصر لها تقريبا نفس السعة الحرارية، ووضعا لذلك قانونا ينص على أن الحاصل ضرب الحرارة النوعية للمادة الصلبة في وزنها الذرى يساوى ٢٦،٤ على وجه التقريب.

قد لـوحظ أن بعض العناصر يشـذ أو يحيـد عن قانون ديلونج وبـيتى، خــاصة العناصر ذات الوزن الذرى الصغـير مثل الكربون والسليكون والبورون، وبصفـة خاصة عند إجراء القياسات عند درجات حرارة منخفضة نسييا.



ومثال ذلك أن الحرارة الذرية للكربون تحيد كثيـرا عن القيم المقاسة لبقية العناصر الاخرى، ولكن الحرارة الذرية للكربون تزداد عند درجات الحرارة العالية، وتصبح قريبة إلى حــد ما من بقــيـة العناصــر الاخرى. وقــد لوحظ ذلك أيضــا بالنســبة للرصــاص والألومنيوم بعض العناصر الأخرى (انظر الشكل ٣ ــ ١). ويمكن صياغة قانون ديلونج وييتى بصورة أفضل على الوجمه التالى: «الأوزان الذرية لجميع العناصر لها تقريبا نفس السعة الحرارية إذا أجريت القياسات عند درجات حرارة لا تبتعد كثيرا عن درجات انصهار هذه العناصر».

وقد وضع «نيومان» قانونا آخر يعرف باسم قانون نيومان "Neumann's Law"، وهو يعد إحمدى صور التعبير عن الحرارة الذوية للمناصس ويمكن صياغته على الوجه التالي:

« لا تتخير الحرارة الذرية لعنصر صلب عندما يدخل هذا العنصر في تكوين مركب صلب». ومثال ذلك أن الحرارة الذرية لعنصر الحديد ٢,٥، وللكيريت ٥,٧، وبذلك يصل مجموعهما معا إلى ١٢,٢، وهي تساوى الحرارة الجزيئية المقاسمة عمليا لكبريتيد الحديدوز، والتي تصل قيمتها إلى ١٢,١، ويعد هذا مثالا جيدا لصحة قانون نيرمان.

## المواد البلورية واللابلورية،

عند تسخين مادة بلورية مثل ملح الطعام، ينصهر تماما عند وصول درجة حرارته إلى ٨٠٠ سلزيوس، وعند تبريد مصهبور الملح يشجمند إلى كتبلة بلورية عند نفس الدرجة. ويعد تحول المادة من صلب إلى سائل، أى انصهارها، وتحولها من سائل إلى صلب، أى تجمدها، عند نفس الدرجة، كمنا في حالة كلوريد الصوديوم إحدى مميزات أغلب المواد البلورية، ويطلق على درجة الانتصهار في هذه الحالة اسم درجة الانصهار المتوافقة "Congruent Melting Point".

وفى بعض الحالات الأخرى تنصهر المادة عند درجة حرارة معينة، ولكنها لا تتجمد صرة أخرى عند نفس همله الدرجة، بل تتجمد فى درجة حرارة أقل مسنها، ويحدث هذا بالنسبة لبعض المواد مثل الشمع والزجاج وغيرها، وتعرف درجة الانصهار فى هذه الحالة باسم درجة الانصهار اللامتوافقة "Incongruent Melting Point".

ولا يتجمـــد الزجاج عند تبريده مرة واحدة، بل تزداد لزوجتــه مثات المرات عند خفض درجة حرارته حتى يتحول في نهاية الأمر إلى كتلة شفافة لابلورية.

والسبب فى عدم تحول الزجـاج إلى شكل بلورى هو ازدياد لزوجته بشكل هائل بالتبريد، فهذه اللزوجة العالية تمنــع جزيئات الزجاج من الترتيب فى أوضاع خاصة، بل يبقى توزيعها عشــوائيا كما فى حالة السوائل، وهذا هو ما يجعل الزجـاج شفافا وقابلا للتشكيل، وله القدرة على إذابة مختلف المواد الملونة. ويطلق على الزجاج اسم اسائل فوق مبرد، "Supercooled Solution".

وتوجمد المواد البلورية على عمدة أشكال بلورية، فمنهما الشكل المكعب، ومنهما المعين، والمنشورى وغيرها. وتشرتب المذرات أو الجزيئات في داخل البلورة بنظام خاص يعرف باسم «الشبيكة البلورية» "Space Lattice". ويحتاج حفظ هذا النظام الدقيق في داخل البلورة إلى طاقة تعرف باسم «طاقة الشبيكة البلورية».

وتتميز البلورات بصفات عامة أهمها:

- المبلورات درجة انصهار محددة، بعكس المواد غيير المتبلورة، وتعتبر درجات
   الانصهار في حالة المواد المتبلورة أساسا لاختبار نقاوة المواد.
- ٢ ـ البلورات لهـا مكسر بلورى خاص، فـإذا كسـرت إحدى البلورات بصـدمة مفاجئة فإن الفتات الناتج منها تكون له أوجه مسطحة، اتجاهها هو نفس اتجاه أسطح البلورة الأصلية. أما المواد اللابلورية مثل الزجاج، فلهـا مكسر منغير من حالة إلى أخرى.

#### التركيب الداخلي للبلورات:

تم دراسة التركيب الداخلي لكثير من البلورات بواسطة الأشعة السينية، وتبين أن البلورات تنقسم حسب وحداتها البنانية إلى أربعة أنواع هي:

#### ١ - البلورات الجزيئية،

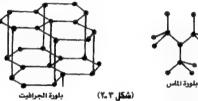
#### ٧ - البلورات الأيونية،

تتكون الوحدات البنائية في هذه البلورات من أيونات المادة، وهي تتماسك ممعا بقوى تجاذب إلكتروستاتيكية، وهي قوى قوية لموجود شحنات كهربائية مختلفة على الأيونات، ولذلك فإن هذا النوع من البلورات تكون درجة انصهاره عالمية. ومن أمثلة. هذا النوع بلورات كلوريد المصوديوم، وهي تتسمى إلى النظام المكعب، وتنصهر عند مرابعوس.

#### ٣ - البلورات الثرية:

تتكون مثل هذه البلورات من ذرات متعادلة كهربائيا، وهى ترتبط ببعضها البعض بروابط تساهمية، ومن أمثلة هذا النوع الماس، والجرافيت، ويستكون كلاهما من ذرات الكربون. ويرجع الاختلاف الكبير فى الصفات الفيزيائية بين كل من الماس والجرافيت إلى الفرق فى تركيبهما الداخلى، ففى حالة الماس تتصل كل ذرة كربون بأربع ذرات أخرى نتيجة لتهجين ذرة الكربون بطريقة الهرم رباعى الأوجه Teirahedral.

أما في حالة الجرافيت فتتحد فيه ذرات الكربون على هيئة حلقات سداسية بطريقة التهجين ثلاثى الزوايا Triagonal، مكونة طبقات واحدة فوق أخرى، ولهذا فإن الماس شديد الصلادة على حين أن الجرافيت ناعم الملمس مثل الشحم حتى أنه يستخدم أحيانا في التشحيم.



#### ة - البلورات الطلزية،

يوجد هذا النوع من البلورات في الفسازات، وتتماسك فيسها ذرات الفلز بواسطة الإلكترونات الموجودة بمدارها الخارجي.

وتعزى الحواص الفيزيائية للمواد الصلبة، مثل الصلادة، وقوة الشد، والهشاشة، والمرونة إلى الطريقة التي تترتب بها البلورات الدقيقة للمادة وطريقة تكوينها.

#### التشابه البلوري Isomorphism:

قام «متشرليش» "Mitscherlich" عام ١٨١٩م بدراسة الشكل البلورى لعدد كبير من المركبات الكيميائية، وتبين له أن المركبات التى تتشابه فى تركيبها الكيميائى تتبلور من محاليلها فى نفس الشكل البلورى.

ويمكن صيباغة قانون متشرئيش كما يلى: المركبات الكيميائية التي من نفس النوع، ولها نفس التركيب الكيميائي تتبلور بنفس الشكل؟.

- V1

ومشال ذلك كيريتسات النحاس Cu So<sub>4</sub>، وكبريتسات الحديدوز Fe So<sub>4</sub> فهسما متشابهتان في التركيب ومتشابهتان في الشكل البلوري.

والمقصود بالتمشابه فى التركيب، أن يكون التكافؤ فى المادتين واحمدا، وتتساوى أعداد الذرات المكونة لجريئاتها، كما تتساوى جريئات ماء التمبلور، إذا وجدت، فى صيغتها الكيميائية، ومثال ذلك:

وتعد المواد متشابهة في الشكل "Isomorphous" إذا انطبقت عليها الشروط التالة:

١ ـ أن تتبلور في نفس الشكل البلوري.

- ١ ـ أن تكون لها القدرة على تكوين بلورات مختلطة Mixed Crystals تحتوى على كلتا المادتين معا، ومثال ذلك البلورات المختلطة التي تنفصل من محلول يحتوى على كل من كبريتات الحديدوز وكبريتات النحاس، فهي متجانسة التركيب وتحتوى على نسب من المادتين تعتمد على تركيب المحلول الذي تنفصل منه، ونظرا لتجانس هذه البلورات فإنه يطلق عليها اسم المحلول الصلب "Solid Solution".
- س. أن تكون لها القدرة على النصو البلورى Over Growth إحداهما فوق الاخرى، ومسئل ذلك أننا إذا علقنا بلورة من شب الحكروم ذات اللون البنفسجى فى محلول مشبع من شب الالومنيوم عديم اللون، فإننا بعد مدة نلاحظ تكون طبقة شفافة لا لون لها من شب الالومنيوم فوق بلورة شب الكروم لها نفس السطوح والزوايا ونفس الشكل العام.

#### تعدد الأشكال Polymorphism:

فى بعض الأحيان بمكن للمادة الصلبة أن توجد على أكثر من شكل بلورى واحد، وتسمى هذه الظاهرة بتعدد الأشكال، وإذا وجدت هذه الظاهرة بين المعناصر فهى تسمى التآصل "Allotropy" كما فى حالة الكبريت والفوسفور.

وعادة ما تكون إحدى الصور التآصلية أكــثر ثباتا من غيرها فى ظروف معينة من الضغط ودرجة الحرارة، وقد تتحول إحدى هذه الصور إلى أخرى بتغير هذه الظروف.

## وهناك نوعان من التآصل أو التشكل هما:

#### ۱ - تشكل انعكاسي:

يشمل هذا النوع الأشكال التآصلية التى يمكن أن يتحول كل منها إلى الآخر بتغير الظروف الطبيعية. ومثال ذلك الكبريت فهو يوجد على شكلين تآصلين يتكون أحدهما من بلورات ثمانية الأوجه ويعرف باسم الكبريت المعيني Rhombic، ويتكون الشكل الثانى من بلورات منشورية، ويعرف باسم الكبريت المنشوري Monoclinic.

ويتكون الكبريت المعينى، الذى يعمرف كذلك باسم الحبريت ألفاً عند بلورة الكبريت من ثانى كبريتيد الكربون عند درجمة حرارة الغرفة. أما الكبريت المنشورى، الذى يعرف أيضا باسم «كبريت بيتاً» فسهو يتكون عند تجمد الكبريت المنصهر عند ٩٦ سلزيوس.

وتعرف درجة الحرارة ٩٦ ملزيوس بأنها نقطة الانتقال أو درجة الانتقال -Transi وإذا سخن الكبريت المسينى تدريجيا يستمر كسما هو حتى تصل درجة الحسرارة إلى ٩٦ ملزيوس، وعندها يتحول إلى الكبريت المنشورى، وإذا استسمر التسخين أكثر من ذلك، يتحول الكبريت المنشورى إلى سائل عند ١٢٠ ملزيوس.

وتسمى العملية التى يتحول فيها كل من الشكلين إلى الآخر بتغير الظروف باسم التـشكل ثنائى الاتجـاه Enantiotropy أو التـشكل الانمكاسى، ويلاحظ أن الكبـريت المعيني هو الصورة الثابتة أو المستقرة في درجات الحرارة العادية.

## ٢ - التشكل أحادي الانتجاد،

فى هذا النوع من التشكل تعد إحدى الصور ثابتة على حين تعد الصورة الآخرى غير ثابتة، وعلى هذا فإن التغير فى الشكل يكون دائما فى اتجاه الصورة المستقرة والأكثر ثباتا.

ومثال ذلك الفوسفور، فهو يوجد على صورتين، الفوسفور الأحمر وهو الصورة الاكثر ثباتا، والفوسفور الآصفر أو الآييض وهو الصورة غير الثابتة، ولهـذا نجد أن الفوسفور الأبيض يتحول تدريجيا إلى الفوسفور الأحمر في درجـات الحرارة العادية، ولو أن هذا التحول تحول بطىء نسبيا. ولا يمكن تحويل الفوسفور الاحمر إلى فوسفور أبيض بطريقة مباشرة، ولهذا فهو تشكل وحيد الاتجاء Monotropy.

## 

## البلورة ووحدة الخلية Crystal and Unit Cell؛

سبق أن أشرنا إلى أنواع البلورات Crystals والتى تسمى في بعض الأحيان بالشبيكة الفراغية "Space Lattice" والتى تطلق على مجموعة النقط المتكررة في الفراغ اللازمة لوصف أماكن الفرات في البلورة. وهناك مجموعات متعددة مثل المكعبة ("Cubic" ورباعية الأوجه "Tetragonal" وغيرها. وإذا أخذنا المكعبة فإننا نجد أن هناك ثلاث شبيكات نتيجة للتماثل المكعبي ولكل منها وحدة شبيكية متكررة تسمى بوحدة الخلية "Unit Cell" وهي أصغر وحدة متكررة يمكن استخدامها لوصف الشبيكة وأبسط وحدة خلية تسمى وحدة خلية بسيطة "Simple Unit Cell"، ويمكن الحسول على وحدة خلية أخرى لها قائل الشبيكة تسمى وحدة خلية بمركزة الجسم "Face خلية مركزة الوجه - "Face" وأخرى تسمى وحدة خلية بمركزة الوجه - "Face" النظام "Centered Unit Cell" وتعتبر هذه الوحدات الثلاثة النماذج الذرية لشبيكات النظام المكعبي.

ويمكن حساب وتحديد عدد الذرات التى تنتمى إلى كل من وحدات الخلايا المكعبة وهى على النحو التـالى: (أ) ذرة واحدة لكل وحـدة خلية مكعبـة بسيطة، (ب) ذرتان لكل وحدة خلية مكعبة بمركزة الجسم، (جـ) أربعة ذرات لكل وحدة خلية مكعبة بمركزة الوجه.

وفيــها يلى بعض الامــثلة التى توضح مدى إمـكانية تطبــيق ما سبق من بــيانات ومعلومات فى فرع الجوامد.

مثال (١):

يتبلور النيكل تبعا لتركيب وحدة الحتلية المكتبة ممركزة الوجه، وطول ضلع وحدة الحلية مقداره ٣٥٢ بيكومستر إذا علمنا أن الوزن الذرى للنيكل هو ٥٨,٧ جرام/ مول، وكنافته هى ٨,٩٤ جم/ سم٢ . احسب عدد أفوجادرو من هذه البيانات.

الحل : حيث إن ١ بيكومتر = ١٠٠٠ مسم 
$$^{-1}$$
 سم  $^{-1}$  بيكومتر =  $^{-1}$   $^{-1}$  سم  $^{-1}$  بحجم وحدة الحلية =  $($  طول الشلم $)^{7}$   $=$   $($   $^{-1}$   $\times$   $\times$   $^{-1}$   $\times$   $\times$   $^{-1}$   $=$   $($   $^{-1}$ 

وحيث إن وحمدة الخلية تتبع المكعبـة ممركزة الوجه، أى أن كل وحدة خليـة بها أربع ذرات من النيكل.

> بمعنى أن ٤ ذرات نيكل تشغل حجما قدره ٢٦، ٤ × ١٠ ٣ سم ً وحيث إن كثافة النيكل = ٨,٩٤ جم/ سمءً

بمعنی آن ۱ سم ٔ یزن کتلهٔ مـقدارها ۸٫۹۴ جـرام نیکل، وحیث إن واحــد مول نیکل یزن کتلهٔ قدرها ۵۸٫۷ جرام ویعادل عدد ذرات قدره عدد أفوجادرو.

:. ata الذرات فی المول = 
$$(9, 00, 7)$$
 جم نیکل)  $(\frac{1}{9, 00}, 7)$   $\times (\frac{3}{7, 00}, \frac{1}{7})$   $\times (\frac{3}{7, 00}, \frac{1}{7}, \frac{1}{1})$   $\times (\frac{1}{7, 00}, \frac{1}{7}, \frac{1}{1})$ 

أى أن عند أفوجادرو يساوى  $7, \cdot 7 \times 7^{**}$  ذرة/ مول.

مثال (٢):

يتبلور الصوديوم تبعا لتركيب وحدة الخلية المكعبة، وطول ضلع وحدة الخلية يساوى ٤٣٠ بيكومتر. إذا كان الوزن الذرى للصوديوم هو ٢٣ جم/ مول، وكثافته هى ٩٦٣, - جم/ سم مم. احسب عدد ذرات الصوديوم لكل وحدة خلية. وبناء عليه اذكر إلى أى نوع من وحدات الخلايا المكعبة ينتمى الصوديوم؟

الحل: طول ضلع وحلة خلية الصوديوم = 
$$**$$
 ۱۰  $**$  سم الحل: طول ضلع وحلة خلية الصوديوم =  $**$   $**$   $**$  سم

حجم وحدة الخلية =  $(7,3 \times \cdot 1^{-A})^7$   $= 0.0 \times \times \cdot 1^{-77}$  سم

المطلوب عدد ذرات الصوديوم في هذا الحجم حيث إن ٩,٦٣ جم صوديوم يعادل ١ سم

وحيث إن واحد مول من الصوديوم (كتلته ٢٣ جم) يحتوى على عدد أفوجادرو من الذرات.

.. عدد ذرات الصوديوم في وحدة الخلية

$$(\frac{1}{m_{pq}^{pq}})(\frac{1}{m_{pq}^{pq}})(\frac{1}{m_{pq}^{pq}})(\frac{1}{m_{pq}^{pq}})$$

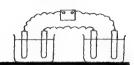
= ۲ ذرة

أى أن الصوديوم يتبلور في تركيب المكعب عركز الجسم.

# الباب الرابم

# قاعدة الطور

#### Phase Rule



نكلمنا فسيما مسبق عن حالات المادة الشلاث، وهى الحالة الغسازية والحالة السائلة، والحالة الجامدة كل على حدة، والهدف من هذا الباب هو بيان العلاقات التى تنظم حالات الاتزان بين هذه الحالات الثلاث.

وقد قـدمت قاعدة الصنف عـام ١٩٧٦م بواسطة العالم "ويلارد جـبيس" "J.Willard Gibbs"، ولكن تطبيقها على الكيمياء الفيزيائية كان أساسا على يد آخرين عام ١٨٨٤م.

وقـــل أن نتكلم عــلى قــاعـــدة الصنـف، يجب أن نعـــرف أولا بعض المصطلحات المستخدمة فيها مثل الطور "Phase" والمركّبة Component ودرجة الحرية "Degree of Freedom" وغيرها.

## الطور Phase:

يمكن وصف الطور على أنه أى جزء متجانس ومحدد ومنفصل ميكانيكيا فى أى نظام، أى أنه يكون منفصلا عن بقية أجزاء النظام الأخرى بسطح انفصال محدد. ومثال ذلك الثلج والماء السنائل وبخمار الماء فهى ثلاثة أطوار كل منهما متجانس ومنفصل عن الآخر بسطوح فاصلة محددة.

> كذلك في حالة تفكك كربونات الكالسيوم طبقا للمعادلة التالية: Ca CO<sub>2</sub> (s) → Ca O(s) + CO<sub>2</sub> (g)

يكون لدينا طورين جامدين هما كربونات الكالسـيوم، وأكسيد الكالسيوم، وطورا واحدا غازيا هو ثانى أكسيد الكربون. وعندما يوجد أكثر من غاز فإن هذه الغازات تكون طورا واحــدا؛ لأن جميع الغازات يختــلط بعضها ببعــض بجميع النسب. وفى حالة الســوائل التى تمتزج معــا وتكون طبقة مـتجانســة، فهى تكون طورا سائلا واحدا، أى أن الطور السائل قد يكون سائلا نقــيا واحدا أو يكون خليطا متجانسا من عدة سوائل.

وعند وجود طبقتين من السائل كما في حالة خليط من الإثير والماء يكون لدينا طورين سائلين. أما في حالة المواد الجامدة أو الصلبة، فإن كل مادة صلبة في النظام تعتبر طورا قائما بذاته كما في حالة مثال تفكك كربونات الكالسيوم. أما في حالة المحاليل الصلبة التي تذوب فيها مادة صلبة في مادة صلبة أخرى، فهي تكون طورا واحدا إذا كان هذا المحلول تام التجانس.

# الركبك Component:

تعتبر عـدد مركبًات أى نظام فى حالة انزان هو أصـفر عدد من مكوناته يمكن أن يعـبر عن تركـيب الأطوار المشتـركة فى هـذا الانزان، ومثـال ذلك أن نظام الثلج والماء السائل والبخار يتكون من مـركبًة واحدة فقط هى الماء، فهذه المركبة تـمبر عن التركيب الكيميائي لكل الأطوار المكونة للنظام.

وفى حالة تفكك كربونات الكالسيوم يوجد لدينا مركبتان، ويمكن اختيارهما على أساس أى اثنين منهما مشتركان فى حالة الانزان يمكن بواسطنهما تعيين ثالثهما حيث إن كميته تعتمد على هاتين المركبتين طبقا للمعادلة:

فإذا تم مثلا اخستيار CaO، CO<sub>2</sub>، فإن تكوين طور كربونــات الكالسيوم يمكن التعبير عنه كما يلي: CaO + X CO<sub>2</sub> أي Ca CO<sub>3</sub> طبقا للمعادلة السابقة.

# درجة الحرية Degree of Freedom.

تعرف درجات الحرية لأى نظام بأنه عدد العوامل المتغيرة مثل التركيز، والضغط ودرجة الحرارة التى يجب تثبيتها حتى يمكن تحديد الظروف التى يوجد عندها هذا النظام فى حالة اتزان.

ومثـال ذلك أن أى غاز له درجتى حرية، حـيث إنه يلزم تثبيت أى عــاملين مثل الضغط أو درجة الحرارة أو الحجم حتى يمكن تحديد حالة هذا الغاز، ويعنى هذا أنه عند تثبيت عاملين مــثل الضغط ودرجة الحرارة، فإن العامل الثــالث وهو الحجم يظل ثابتا، وهكذا. أسا في حالة اتزان مسائل ما مع بخماره، فإن هذا النظام تكون له درجة حسرية واحدة؛ وذلك لأن الاتزان عند درجة حرارة معينة يصبح بمكنا فقط عند ضغط معين، ويعنى هذا أنه ما دامت حالة الاتزان بين السائل والبخار تعتمد على درجة الحرارة والضغط فقط، فإن تثبيت أي منهما يؤدي إلى تثبيت الآخر.

ومن ناحية أخرى فإن النظام الذي يتكون من السائل ومادته الصلبة والبخار، مثل الماء فلا توجد له أى درجة من درجات الحربة؛ لأن مثل هذا النظام لا يوجد إلا عند درجة حرارة معينة وضغط معين، ولهذا لا يوجد عامل يمكن تثبيت حتى يمكن تحديد حالة النظام، بل هو محدد فقط عند هذه الظروف.

#### قاعدة الطوره

تعبر قاعدة الصنف عن الظروف العامة التي يمكن أن تسوجد عندها حالات المادة المختلفة في حالة اتزان، وهي تحدد عدد الأطوار التي توجد في حالة الاتزان تحت هذه الظروف.

وقد بيَّن ويلارد جيبس، العلاقة بين عدد الأطوار (P) ودرجات الحرية (F) وعدد المركبات (C) كما يلي:

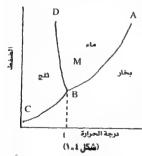
$$F = C + 2 - P$$
  
 $P + F = C + 2$ 

وليس من الضرورى فى هذا الــــياق أن نبين الأساس الــنظرى الذى أسس عليه «جيبس» هذه العلاقة، وما يهمنا أن هذه القاعـــدة تنطبق تماما مع نتائج التجارب العملية كما يتضح من الأمثلة التالية.

# ١ - اتزان الماء في أطواره المختلفة،

عثل (شكل ٤ ـ ١) تغير الضغط البخارى للماء مع درجة الحرارة.

عمل الخط (AB) في الشكل، ضغط بخار الماء، وتسعلق كل نقطة على هذا الخط بضسغط مسعين على للحسور الرأسي، وتقابل درجة حرارة معينة على المحور الأفقى، وعلى ذلك فإن هذا الخط (AB) يمثل طورين مختلفين هما طور الماء السائل المتزن مع طور البخار.



۸۷

وينقطع هذا الخط عند النقطة (B) التى تقابل درجمة الحرارة (1)؛ لأنه عند هذه النقطة (B) يبدأ الماء فى التسحول إلى ثلج. ويلاحظ أن الثلج له ضخط بخارى، ويمثله الحظ (BC) ويقل هذا الضغط بانخضاض درجة الحرارة. وعند النقطة (B) يكون ضغط بخار الماج وهى تقابل درجة الحرارة (1).

أما الخط (BD) فهو بيين تأثير الضغط على درجة انصهار الثلج، وعلى هذا فإن الماء والثلج يكونان في حالة اتزان عند جميم النقط التي تقع على الحط (BD).

ويلاحظ أنه عند النقطة (B) يوجد كل من الماء السائل والثلج والبخار فى حالة انزان، ولهـذا تسمى هذه الـنقطة النقطة الشلائية للمـاء "Triple Point of Water"، ويمكن أيضا اعتبارها نقطة انتقالية "Transition Point" بين الماء والثلج.

وعند تطبيق قــاعدة الطور على هذه النقطة الثلاثيــة نجد أن لدينا ثلاثة أطوار هي الماء والمخار والثلج، ومركّبة واحدة وهمي الماء.

ويعنى هذا أنه لا توجد درجة من درجات الحرية لهذا النظام، أى أننا لا نستطيع أن نفير درجة الحرارة مثلا، أو المضغط دون أن نخل بهذا النظام المتزن، وهو ما يتفق تماما مع نتائج التجارب العملية، ويمكن أن يطلق على هذا النظام اسم نظام غير متغير "Invariant" أو "Nonvariant".

ونستنتج من ذلك أن الأطوار الشلائة للماء لا يمكن أن توجد معـــا إلا عند درجة حرارة معينة وضغط معين وهو ما تمثله النقطة B في (شكل ٤ ــ ١).

وإذا أخذنا نقطة ما على الخط (AB) الذي يمثل الاتزان بين الماء السائل والبسخار نجد أن لدينا طهرين فقط ومركّبة واحدة.

$$P + F = C + 2$$
 .:  $2 + F = 1 + 2$ 

F = 1 ∴

ويعنى هذا أن النظام في هذه الحالية وحيد التسفير "Univariant" أي له درجة حرية واحدة فقط، فيمكن تغيير درجة الحرارة وحدها أو الضغط وحده، ومع ذلك يبقى الطورين في حالة اتزان كما يمثلها الخط (AB)، ويمكن القول أن الطورين يمكن أن يوجد أ في حالة اتزان على مدى من درجات الحرارة ويقابل كل منها ضغطا معينا علمي طلل الخط (AB).

وعند النقطة (M) لا يوجد إلا طور واحد هو الماء السائل ومركبة واحدة فقط.

$$P+F=C+2$$

$$I + F = 1 + 2$$

$$F = 2$$

أى أن النظام عند هذه النقطة ثنائى التمغير "Bivariant" ويمكن تغيير كل من الضغط ودرجة الحرارة في حدود معينة (في المساحة التي تقع بين A، B) دون أن تتغير حالة هذا الطور.

## ٢ - تفكك كريونات الكالسيوم:

$$Ca CO_3(s)$$
  $\longrightarrow$   $Ca O(s) + CO_2(g)$ 

يوجـد لدينا في هذه الحالة ثلاثة أطوار منها طوران جامدان وهما كربونات الكالسيوم، وأكسيد الكالسيوم، وطور غازى واحد هو ثاني أكسيد الكربون، ولكن عدد المركبات في هذا النظام اثنان فقط هما أكـسيد الكالسيوم CaO، وثاني أكسيد الكربون .CO2

وبتطبيق قاعدة الطور السابقة نجد أن:

P+F=C+2

3 + F = 2 + 2

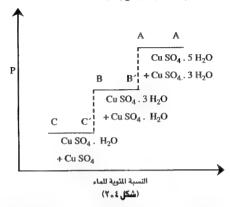
F = 1

وعلى هذا فإن هذا النظام وحيد التغير وليس له إلا درجة حرية واحدة، فإذا ثبتنا درجة الحرارة فإن ضـغط ثانى أكسيد الكربون سيبقى ثابتــا أيضا، وهو ما يمكن التوصل إليه أيضا من قانون فعل الكتلة فى باب الانزان الكيميائى الذى سيأتى فيما بعد.

# هدرات الأملاح Hydrates:

هناك العديد من الأملاح غير العضوية التى تستحد ببعض جزيئات الماء لتكوين ما يعمرف بالهدرات. وقعد يوجد أكثر من نوع من الهدرات لبعض هذه الأمسلاح ومن أمثلتها هدرات كبريتات النحاس فهى توجد على ثلاثة أنواع هى Cu SO<sub>4</sub> . 5 H<sub>2</sub>O . Cu SO<sub>4</sub> . 3 H<sub>2</sub>O.

ويبين (شكل 3 ـ  $\Upsilon$ ) تغير الضغط البخارى لكبريتــات النحاس خماسية الهدرات Cu  $SO_4$  . 5  $H_2O$ 



ويبدو من (شكل ٤ ـ ٢) أن إزالة بعض بخار الماء من كبريتات النحاس في المدى الواقع بين (A - A) لا يؤثر على الضغط، ولكن عند حــد معين يؤدى إزالة بخار الماء إلى حدوث انخفاض فجائى من (A) إلى (B)، ثم يستمر الضغط ثابتا في المدى الواقع بين (B - C). وتتسبب أى إزالة لبخار الماء بعد النقطة (B) في انخفاض فجائى أيضا في الضغط من (B) إلى (C)، ثم يثبت الضغط بعد ذلك في المدى (C).

ويأخذ هذا الانخفاض الفسجائي في الضغط أنناء إزالة الماء من الهمدرات "Dehydration"، دليلا على وجود أنواع محددة من الهمدرات. وهكذا فإن هذا النظام في المدى (A´-A) يكون وحيد المتغير. وبما أنه يتكون من مركبتين فقط، فإنه طبقا لقاعدة الطور يجب أن تكون هناك ثلاثة أطوار كما يلى:

$$P+F=C+2 \qquad \therefore$$

$$P+1=2+2$$

$$P=3 \qquad \therefore$$

ويتكون الطور الأول منها من بخار الماء، على حين يتكنون الطور الثانى من كبريتات النحاس خماسية الهدرات Cu SO<sub>4</sub> . 5 H<sub>2</sub>O . أما الطور الثالث فهو كبريتات النحاس ثلاثية الهدرات Cu SO<sub>4</sub> . 3 H<sub>2</sub>O التى تبدأ فى الظهور على طول المدى (A'-A)، ويمكن إثبات وجودها بتحليل خليط الانزان عند النقطة (A)، فهى توجد وحدها عند هذه النقطة.

وهكذا فإن الستغير الفجائي في المنحني عند النقط (A)، (B) يدل على وجود كبريتات النحاس ثلاثية الهدرات، وكبريتات النحاس أحادية الهسدرات على الترتيب، على حين توجد كل من كبريتات النحاس أحادية الهدرات وكبريتات النحاس اللامائية في حيالة انزان على طول المدى (C'-C) وعند النقطة (C) لا يتبقى إلا كبريتات النحاس اللامائية فقط.

#### الاتظهة الكثفة Condensed Systems

لقاعدة الطور أهمية كبرى في تحديد عدد الأطوار التي توجد في حالة اتزان في نظام ما، وهي تدلنا كذلك على احتمال تكوين مركب كيميائي بين بعض المركبات المستركة في النظام خاصة في حالة تكويس بعض الأثبابات (السبائك) بين بعض الفازات.

وتتميز مثل هذه الانظمة بوجود حالة انزان بين الأجسام الصلبة والسوائل فقط، لا يوجد بها طور بخسارى، ولهذا فهى تسمى بالانظمة المكتفة. ولا تناثر هذه الانظمة كثيرا بالضغط، فالثلج أو الجليد ينصهر تحت الضغط الجوى المعتاد (٧٦٠ مم زئبق) عند درجة الصفر المشوى. ولا تتأثر درجة انصهاره كثيرا إذا خفضنا الضغط الواقع عليه إلى ٤,3 مم زئبق، فهو ينصهر في هذه الحالة عند ٢٠٠٠، م.

ولهذا السبب تجرى دراسة مثل هذه الانظمة المكثفة تحت ضغط ثابت وهو الضغط الجوى المعتاد، وبذلك تصبح إحدى درجات الحرية ثابتة، وتعدل قاعدة الصنف إلى الصورة التالية:

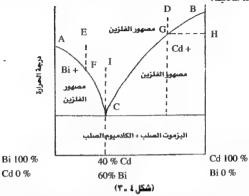
P+F=C+1

وفيما يلى دراسة مبسطة لبعض هذه الأنظمة:

11

## نظام البرموت. كادميوم:

يمثل (شكل ٤ ـ ٣) تركيب مخاليط من البزموت والكادميوم والعلاقة بين درجات تجمد هذه المخالط.



وتمثل النقط (A)، (B) فى هذا الشكل درجات تجمد البزموت والكادميوم النقيين على الترتيب.

وعند إضافة الكادميوم تسديجيا إلى السزموت نجد أن درجات تجمد البرزموت تنخفض كما بينها الخط (AC). كذلك تنخفض درجة تجمد الكادميوم عندما يضاف إليه الكادميوم كسما في حالة الخط (BC)، وكذلك الخط (AC) عثلا للاتزان بين البزموت الصلب ومصهور الفلزين، كسما يعتبر الخط (BC) عثلا للاتزان بين الكادميوم الصلب ومسهور الفلزين. ويلتمقى هذان الخطان عند القطة (C)، ويوجد عندها كل من المبزموت الصلب، والكادميوم الصلب، بالإضافة إلى مصهور الفلزين.

أما المساحة التي تعلو المنحني (ACB) فلا يوجد بهـا إلا طور واحد فقط يتكون من مصهور الفلزين، وبتطبيق قاعدة الصنف يتضح أن هذا النظام ثنائي التغير كما يلي:

$$P+F=C+1$$

$$1 + F = 2 + 1$$

$$F = 2$$

أى أنه يمكن تغيير درجة حرارة هذا المصهدور أو تغيير تركيه في هذه الحدود دون أن يحدث تغيير في الطور نفسه. وإذا أخذنا مصهورا من الفازين تمثله النقطة (D) ثم بردناه تدريجيا، فلا يحدث به تغير ما حتى نصل إلى النقطة (G) على المنحني (BC)، وعند هذه النقطة يبدأ الكادميوم الصلب في الأنفصال من المصهور، وبذلك يكون عندنا طورين طور سائل من مصهور الفازين، وطور صلب من الكادميوم، وبذلك يكون

$$P+F=C+1$$
$$2+F=2+1$$

.: درجات الحرية F=1

أى أن النظام أصبح أحادى التمفير فياستمرار خفض درجة الحمرارة تزداد الكمية المنفصلة من الكادميوم الصلب، وتزداد نسبة البزموت في مصهور الفلزين، وبذلك يتغير تركيبه بخفض درجة الحرارة في اتجاه (GC)، وعندما تصل درجة الحرارة إلى ما يقابل النقطة (C) يسدأ المهرموت أيضا بالانفصال، وبذلك يكون لدينا ثلاثة أطوار هي المصهور، والكادميوم الصلب والبزموت الصلب وتصبح درجات الحرية كما يلي:

$$P+F=C+1$$
$$3+F=2+1$$

F=0 :.

أى أنه عند النقطة (C) يصبح النظام عمليم التغير، بمعنى أن درجمة الحرارة تظل ثابتية دون تغيير حتى يتسجمك كل مصهور الفلزين، ويلاحظ أن كملا من البيزموت والكادميوم ينفصلان بنسبة وجودهما في المصهور (٤٠ ٪ كادميوم و٢٠ ٪ بزموت).

ويلاحظ أن النقطة (C) تكون دائما متخفضة عند درجتي انصهار الفلزين (B)، (A). ويطلق عليها اسم انقطة التصلد، "Eutectic Point" كما يعرف الخليط الصلب الذي ينفصل عندها باسم مخلوط التصلد.

وإذا بدأنا بخليط غنى بالبزموت عند النقطة (E)، فإن البزموت بيداً فى الانفصال عند النقطة (F)، وتزداد نسبة الكادميوم فى المصهور؛ حتى نصل إلى نقطة التصلد (C)، حيث يبدأ الكادميوم أيضا فى الانفصال مع ثبات درجة الحوارة حتى يتجمد كل مصهور الفلزين.

أما إذا بدأنا بمصهور للفلزين تركيبه ممثلا بالنقطة (I)، فإنه عند تبريد هذا الخليط تدريجيــا يبقى في حــالة اتصهار؛ حــتى يصل إلى النقطة (C)، وعندها يتــجمد دفــعة

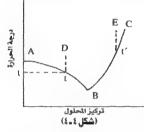
- 95

واحدة على هيئة سبيكة تصلدية تركيبها ٤٠ ٪ كادميوم، و ٦٠٪ بزموت، وهى ليست مركبا كيميائيا بين الفلزين، إذ يمكن رؤية بلورات الفلزين بميكرسكوب فائق التكبير.

يطلق عادة على مثل هذه الأنظمة التي وجد بها نقطة تصلدية واحدة اسم الانظمة النصلدية البسيطة "Simple Eutectic Systems".

# نظام الملح والماء

يمثل هذا النظام أنظمة للخاليط المبردة، ويمكن تمثيل حالات الاتزان المختلفة في نظام كلوريد الصوديوم والماء بالمنحنى لمبين في (شكل ٤ ـ ٤)، حيث يمثل الخط (AB) تغير درجة تجمد الماء بزيادة درجة تركيز المحلول، أي بزيادة كمية كلوريد الصوديوم في الماء.



أما المنحنى (BC) فسهسو يمثل منحنى ذوبان كلوريد الصسوديوم فى الماء عند درجات حرارة مختلفة.

وإذا أخذنا محلولا بمثل بالنقطة (D)، ثم بردناه تدريجيا فلا يحدث به تغيير؛ حتى تصل درجة حرارته إلى (t)، وعندها يبدأ المثلج في الانفصال من المحلول، ويتخير بذلك تركيب المحلول بخفض درجة الحرارة في الانجاه

(tB). وعند النقطة (B) وهى نقطة التصلد، يتجمـد محلول كلوريد الصوديوم فى الماء دفعـة واحدة، وتبقى درجة الحـرارة ثابتة حتى يتــجمد كل المحلول الذى يحــتوى على 7.٣,٦ / من وزنه من كلوريد الصوديوم.

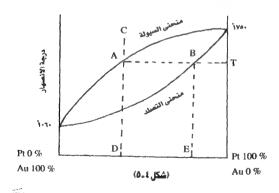
أما إذا أخذنا محلولا مركزا كما فى النقطة (E)، ثم بردناه تدريجيا فإن المحلول يتحول إلى محلول مشيع أو فوق مـشبع بخفض درجة الحرارة، وعند وصوله إلى درجة الحرارة (٢) تنفصل بلورات كلوريد الصوديوم الزائدة عن التشبع ويستمر ذلك فى الاتجاه (B))، وعندما تصل درجة الحرارة إلى النقطة (B) يتجمد المحلول دفعة واحدة.

وتوضح المناقشة السبابقة كيفية عمل المخاليط المبردة، فيإذا كان لدينا خليطا من الثلج والماء عند درجة الصفر، ثم أضفنا إلى هذا الخليط كمية من ملح الطعام، فإن جزءا من هذا الملح يبدأ في الذوبان في الماء، ونحصل بذلك على ثلاثة أطوار هي الملح والثلج والمحلول. ولا يوجد هذا النظام في حالة اتزان إلا عند نقطة التصلد (B) سابقة الذكر، وهي تقل كثيرا عن درجة الصغر. وبذلك ينصهر الثلج ويذوب بعض الملح في الماه الناتج، وتحتاج عملية الانصهار وعملية الذوبان إلى امتصاص قدر من الحرارة، كما يؤدى إلى خفض درجة حرارة كل النظام؛ حتى تصل إلى -٣٣م وهي نيقطة التصلد، وتظل درجة الحرارة ثابتة طالما كمان النظام يحتوى على الأطوار الشلائة وهي الملح والثلج والمحلول.

#### أنظمة ليس لها نقطة تصلده

رأينا فيما سبق أن بعض الأنظمة المكشفة التي تتكون من مركبين، أنه عند تبريد مصهور الفلزين مثل الكادميوم والبزموت، ينفصل أحد هذين الفلزين أولا في حالة نقية وأن مثل هذه المخاليط لها نقطة تصلد.

وهناك أنظمة أخرى مكشفة ذات مركبتين، ولكنها لا توجد لها نقطة تصلد، بل ينقصل منها دائما عند تبريدها مخلوط صلب تام التجانس "Solid Solution"، ومن أمثلتها نظام الذهب والبلاتين، ويذوب كل منهما في الآخر ذوبانا تاما مثل السوائل تامة الامتزاج، ويترتب على ذلك أنه لا يوجد لدينا إلا طورا واحدا فقط ويمكن تمثيله كما في (شكل ٤ ـ ٥).



وحيث إن النظام يتكون من صنف سائل واحد فلا يوجد لدينا إلا طورين فقط أحدهما مسائل والآخر صلب، وبتطبيق قاعدة الطور نجد أن هذا النظام لا توجد به إلا درجة حربة واحدة.

$$P+F=C+1$$
$$2+F=2+1$$

F = 1

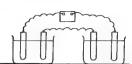
ويلاحظ في (شكل ٤ ـ ٥) أن درجة تجمد المحلول ترتفع بانتظام بزيادة نسبة الملاتين، ويمثل المنحنى العلوى وهو منحنى السيولة "Liquidus Curve" تركيب الطور المنصبهر، على حين يمثل المنحنى السفلى وهو منحنى الصلابة أو منحنى التصلب "Solidus Curve" تركيب الطور الصلب الذي ينفصل عند تبريد الطور السائل الذي يوجد معه في حالة اتزان.

ومثال ذلك أنه عند درجة الحرارة التي تمثلها (T) يكون الطور المنصهر الذي يمثل بالنقطة (A) وتركيبه (D) وبه كمية كبيرة من الذهب، في حالة انزان مع الطور الممثل بالنقطة (B) وتركيبه (B) وبه كمية كبيرة من البلاتين، وإذا برد خليط من مصهور الفلزين تمثله النقطة (C) فإنه يبدأ في التجمد عند النقطة (A) عندما يقابل منحني السيولة عند درجة حرارة (T) ويكون تركيبه هو التركيب المقابل للنقطة (B)، أي تركيبه عثلا بالنقطة (B).

# الباب الخامس

# المحاليل

## Solutions



يمكن تعريف للحلول على أنه خليط متجانس من مادتين أو أكثر، ويطلق عادة على المادة الموجودة بنسبة أقل في هذا الخليط، وهي المادة الذائبة، اسم «المذاب» "Solute". على حين يطلق على المادة الأخرى الموجودة بنسبة أكبر في هذا الخليط اسم «المذيب» "Solven".

وتوجد تسعة أنواع من المحاليل، فـعندما يكون الغاز هو المذاب توجد منه ثلاثة أنواع من للحاليل هي:

١ \_ محلول غاز في غاز.

٢ \_ محلول غاز في سائل.

٣ \_ محلول غاز في مادة جامدة.

وعندمًا يكون المذاب سائلًا، توجـد منه ثلاثة أنواع أخرى من المحــاليل

هی:

١ \_ محلول سائل في غاز .

۲ ـ محلول سائل في سائل.

٣ ـ محلول سائل في مادة جامدة.

أما عندما يكون المذاب مادة جامدة، فتوجد منه أيضا ثلاثة أنواع أخرى من المحاليل هي:

١ \_ محلول مادة جامدة في غاز.

#### ٢ \_ محلول مادة جامدة في سائل.

٣ \_ محلول مادة جامدة في مادة أخرى جامدة.

## طرق التعبير عن الذوبانية Solubility:

يمكن التعبير عن الذوبانية في محلول ما بعدة طرق أهمها:

#### ١ ـ التسبة المتوبة بالوزي،

وهي عبارة عن عدد جرامات المذاب في ١٠٠ جرام من المذيب. ويمكن في حالة الغازات استخدام البنسبة المثوية بالحجم وهي عبارة عن حجم الغباز عند معدل الضغط ودرجمة الحرارة، المذي يذوب في ١٠٠ جرام من المدنيب عند درجة حرارة وضغط معين .

#### ٢- عدد الجرامات الجزيئية في اللتر (الولارية):

وهي عبارة عن وزن المادة منسوبا إلى وزنها الجزيش في اللتر الواحد من المحلول وهي المولارية (M).

#### \*(m): ""

وهي عبارة عن وزن المادة منسوبا إلى وزنها الجزيئي في ١٠٠ جم مذاب.

#### amole Fraction عالكسر الحزئي

وهو عبارة عن عدد الجرامات الجزيشية للمذاب ١٦ مقسومة على العدد الكلي للجرامات الجزيئية لكل من الذيب n2 والمذاب n1.

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{n_1}{n_2}$$
 .:  $\frac{1}{n_1 + n_2}$ 

#### ٥. النسبة المتوية للكسر الجزئي:

وهي عبارة عن الكسر الجزئي مضروبا في ١٠٠ .

# محاليل الغازات في الغازات

تذوب الغازات بعضها في بعض ذوبانا كاملا، وهي تمتزج معا يجميع النسب. وتتبع محاليل الغازات في الغازات قـوانين الغازات، فالضغط الناتج من خليط الغازات يساوى مجـموع الضغوط الجزئية للغازات المكونة لهذا الخليط، وهو ما يعرف بقانون دالتون للضغوط الجزئية للغازات.

وقد تبين من الدراسات الدقيقة أن قانون دالتون يعمد صحيحا تماما عند الضغوط المنخفضة جدا، ولكن يحمدث نوع من الحيود عن هذا القمانون عند الضغوط المرتفعة للغازات، ويرجع ذلك إلى تأثير حجم الجزيئات، وإلى قوى التجاذب الواقعة بينها.

# محاليل الغازات في السوائل

يعد محلول الغاز في سائل محلولا حقيقيا إذا كان للحلول لا يحتوى على قدر كبير من الـخاز، ولا يكون هناك تفاعل ما بين الغاز وبين السائل، كـما يمكن طرد الغاز كلية من للحلول، إما برفع درجة الحرارة وإما بتخفيف الضغط عن للحلول.

ومن أمثلة هذه الغسازات التي تكون محلولا حقيقيا في الماء غازى الاكسسچين والنتروچين، فسهما يذوبان فسيه بقلة، ولا يتفاعلان من الماء، ويمكن طودهما تماما من المحلول.

أما الغازات التى تتفاعل مع الماء مثل النشادر، وكلوريد الهدروچين وثانى أكسيد الكربون، فهى لا تكون مع الماء محاليل حقيقية من الغازات فى السوائل بسبب تكوينها لمركبات مع الماء.

وبصفة عامة تختلف ذوبانية الغازات فى السوائل إلى حد كبير، فهى تعتمد على نوع الغاز، وعلى طبيعة السائل المستخدم. وهناك عدة عوامل تؤثر على هذه الذوبانية أهمها:

# ١ ـ تأثير الضغط:

ينظم العلاقة بين الضغط وبين ذوبانية الغاز في سائل، قانون يعرف باسم فقانون هنرى، "Henry's Law"، وهو ينص على ما يلى:

التناسب كتلة الغماز المذاب في قدر معين من السائل عند ثبسوت درجة الحرارة، تناسبا طرديا مع ضقط الغاز الواقع على سطح السائل؟.

1: 44

وتعين كمسية الغاز المذاب في السائل، يحجم الغاز (منقاسا عند درجة الصفر) المنص بواسطة وحدة الحجوم من السائل عند درجة حرارة معينة، وتحت ضغط واحد جو. ويعرف ذلك باسم معامل امتصاص الغاز.

وعند وجود خليط من الغازات فوق سطح السائل، فإن كل غاز من هذه الغازات يذوب في السائل بنفس الدرجة التي يذوب بها فيه لو كان يشغل وحمد نفس حجم الحليط المذكور، أي عند ضغط مساو لضغطه الجزئي في هذا الخليط.

وبالتسبة لمحاليل الغمارات في الماء، يحدث بعض الحيود عن قمانون هنرى عند الضغوط المرتفعة، أو عندما في حالة الضغوط المرتفعة، أو عندما تكون هذه الغازات سهلة اللذوبان في الماء. أما في حالة الغازات الدائمة مثل النتروجين، والاكسجين، والهليوم، والهمدوجين، وأول أكسب الكربون، فهي تذوب بقلة في الماء، وتسمشى خواص محاليلها في الماء مع قانون هنرى إلى حد كبير.

أما الغمازات الأخرى سهلة الإسالة، مثل ثانى أكسيد الكربون، وثانى أكسيد الكبريت، والنشادر، فهى تذوب بكميات كبيرة نسبيا فى الماء، وتتحد معه مكونة أحماضا أو قواعد، ولهذا لا ينطبق عليها قانون هنرى.

## ٢- تأثير الحرارة:

تؤثر درجة الحرارة تأثيرا كبيرا على ذوبان الغازات في السوائل، فتقل ذوبانية الغاز برفع درجة الحرارة، وتزيد بانخفاضها. ومثال ذلك أن حجم واحد من الماء يمتص عند درجة الصفر نصو ٤٤٠, ٠ حجما من غاز الاكسيجين تحت ضغط واحد جو، ويمتص نفس هذا الحجم من الماء عند ٣٠ شازيوس نحو ٢٤٠, ٠ حجما من غاز الاكسيجين تحت ضغط واحد جو، مع ملاحظة أن هذا الحجم الأخير لغاز الاكسجين تم قياسه أيضا عند درجة الصفر حتى تصبح المقارنة صحيحة.

ويبين هذا المثال مدى تأثير درجة الحرارة على ذوبانية الغازات في السوائل بشرط أن تكون ذوبانية هذه الغازات ضعيفة أو متوسطة، ويمكن طرد أغلب هذه الغازات كلية من المحلول بتسخينه عند نقطة الغليان.

#### ٣ ـ تأثير وجود مذاب:

وجد بالتجربة أن ذوبان الغاز في سائل يقل بنسبة واضحة عند وجود مذاب في هذا السائل خلاف الغاز المستخدم. وتبدو هذه الظاهرة بوضوح في محاليل الغازات في الماء، خاصة عندما يكون المذاب إلكتروليت. وتعرف هذه الخاصية باسم «الطرد بالملح» "Salting Out". وتختلف هـ قد الخاصيـ قمن ملح لآخر، ولكنهـا ذات قيمـ ثابتة بالنسـة للنوع الواحد من الملح المذاب، مـهما تغـير نوع الغاز المذاب في المحلول. ومـثال ذلك أنه لو كان ملحـا معينا له القـ لمرة على خفض ذوبان الاكســجين في المله إلى ٨٠٪، فإن هذا الملح نفسه يستطيع كذلك أن يخفض ذوبان النتروچين في الماء إلى ٨٠٪ أيضا.

ويمكن تفسيس هذه الخاصية بافتسراض أن الملح المذاب في الماء يحدث له نوع من التميؤ أو الهدرنة Hydration ، حيث تتجمع حوله بعيض جزيئات الماء، وبذلك تفقد هذه الجزيئات قلماء الحرة القادرة على إذابة الغياز، أي أن عدد جزيئات الماء الحرة القادرة على إذابة العارق على إذابة العارف في المحلول.

# طرد غاز ذائب بإمرار غاز آخر في المحلول،

عند إمرار تيار من أحد الغازات في محلول غاز آخر في سائل، فإن فقاعات الغاز المارة في المحلول تمثل ولهذا فإن هذه الغازا المارة في المحلول تمثل نوعا من الفراغ بالمنسبة للغاز الذائب في المحلول حتى يصبح ضغطه فيها مساويا لضغطه الجزئي في خليط من الغازات.

وعند خروج هذه الفقاعات من سطح السائل إلى الهواء تحمل معها هذا القدر من الغاز الذائب الذى يخرج من المحلول، وبـاستمرار مرور هذه الفقــاعات فى المحلول قد يتم التخلص من الغاز الاصلى الذائب تماماً.

ويحدث أمر مماثل عند إمرار غاز في الماء، ففي هذه الحالة يبدو وكاننا نتعامل مع محلول من بخار الماء في الماء؛ لأن جيزءا من بخار الماء سيدخل إلى فقياعة الغاز المارة في الماء، وعند خروج هذه الفيقاعة يخرج معيها هذا البخار إلى الهيواء، وبذلك تشبه هذه العملية عملية التقطير المستمر.

# محاليل الغازات في المواد الجامدة

تعتبر محاليل الغازات في المواد الجامدة (المواد الصلبة) أكثر ندرة من أنواع المحاليل الاخرى.

ومن أمثلة هذا النوع من المحاليل ذوبان غاز الاكسچين فى فلز الفضة بنسبة تصل إلى نحـو ٣٥, · مل من الغاز فى كل واحــد سنتيــمتــر مكعب من الفضــة عند · · ٨٠ سلزيوس وتحت ضغط واحد جو .

ويذوب غاز الهدروجين أيـضا في فلز الفضة، ولكن بنسـبة أقل من ذلك، وقد لوحظ أن زيادة درجة الحـرارة تساعد على زيادة كـمية كل من الهدروجين والأكـسجين الذائبين في الفضة. وبصفة عامة، لا يستطيع الفلز إذابة أكثر من غاز أو غازين، وقد لا تذوب فيه بقية الغازات الأخرى. وهناك حالات خاصة يذوب فيها الغاز في الفلز بنسبة عالية، ومثال ذلك ذوبان غاز الهدروجين في فلز البالديوم، فيذوب نحو ٩٨٠ مل من غاز الهدروجين تحت ضغط واحد جو، وعند درجة الصفر، في كل سنتيمتر مكعب من البالديوم. وفي مثل هذه الحالات يقل ذوبان الغاز في الفلز بارتفاع درجة الحرارة، ومن المتقد أنه يتكون نوع من الرباط بين ذرات الهدروجين وبين ذرات البالديوم، وأن هذا الرباط ينفكك بالحرارة.

# محاليل السوائل في السوائل

قــبل الشروع فى دراســة هذا النوع من المحــاليل، يجب علينا أن نبين أولا، مــا المقصود بالحلول المثالي.

#### المحلول الثالي Ideal Solution:

يوصف المحلول الشالى بأنه المحلول السذى يتبع القسانون المعسروف باسم «قسانون راؤلت» "Raoult's Law" في جميع تركيزاته المختلفة .

ويمكن تعريف قانون راؤلت على الوجه التالى: من المعروف أن إذابة مادة ما في صائل تتسبب في خفض الضغط البخاري لهذا السائل. فإذا فرضنا أن:

ويتــضح من ذلك أن المحلول الذي يتبع قــانون راؤلـت يصبع ضــغطه البــخارى متناسبا تناسبا طرديا مع الكسر الجزئي للمذيب.

وتعد المعادلات السابقة هي التعميير الرياضي عن قانون راؤلت وهو القانون الذي وضعه العالم الفرنسي بعد سلسلة من التجارب التي أجراها على المحاليل.

ويمكن تفسير الأساس النظرى لقانون راؤلت على الوجه التالى: إذا كان يخار السائل يسلك مسلكا مثاليا مثل الغاز الثالى، فإن ضبغط هذا البخار يعتسمد فى المقام الأول على عدد جزيئات السائل التي تخرج من صطح السائل.

وعند إضافة مذاب إلى مذيب، وكانت هـذه الإضافة لا تؤثر على قوى التجاذب الرقعة بين جزيشات الذيب، فإن هذا لن يؤثر على الجزيئات التي تخرج من سطح السائل إلى السطور البخاري، ولكن نظرا لأن بعض جزيئات المذاب قد حل في سطح السائل محل جزيئات المذيب، فإن الضغط البخاري للمحلول P سيعتمد فقط على النسبة بين عدد جزيئات المذيب n<sub>1</sub> إلى العدد الكلى لجزيئات المذيب والمذاب في المحلول n<sub>1</sub> + n.

$$P = k \frac{n_2}{n_1 + n_2} = kx_1 :$$

حيث k = ثابت، x1 = الكسر الجزئي للمذيب.

وبالنسبة للمذيب النقى تصبح  $x_1$  مساوية للـوحدة، وتصبح  $P_0$  مساوية  $P_0$  وعندنذ تصبح  $P_0=k$ 

$$P = k x_1 \qquad \therefore$$

$$P = P_0 x_1 \qquad \vdots$$

وهي نفس العلاقة السابقة التي وجدها راؤلت من تجاربه العملية.

ويلاحظ أن استنتاج هذه العلاقة بنى على أساس أن وجود جزيئات المذاب لا يؤثر على قوى التجاذب القائمة بين جزيئات المذيب، ويعنى هذا أنه لا توجمد تغيرات في درجة الحرارة، أو في الحجم عند خلط المذاب بالمذيب.

وقد سبق وصف الغازات المثالية بأنها الغازات التى تتبع تماما العلاقة PV = RT، والتى لا توجد قوى تجاذب بين جزيئاتها، كما لا يوجد تغير فى طاقـتها الداخلية عند تغير حجمها.

1.1

وينطبق ذلك أيضا على المحاليل المثالية، فهى تلك المحاليل التى لا توجد بها قوى خاصة للتجاذب بين مكوناتها، ولا يحدث تغير فى طاقتها الداخلية عند خلط المذيب بالمذاب، كما أن جميع خواصها جمعية، بمعنى أن الطاقة الكلية للمحلول المثالى منفصلة تماما، أو مستقلة تماما عن التركيز.

# أنواع محاليل السوائل في السوائل؛

يمكن تقسيم محاليل السوائل فى السوائل إلى ثلاثة أنواع طبقا لقابلية هذه السوائل للامتزاج بعضها ببعض.

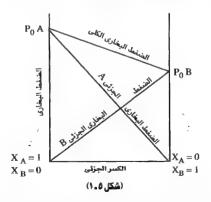
 ١ ـ سوائل تامة الامتزاج، ويـذوب بعضها في بعض بجميع الـنسب مثل الماء والكحول.

٢ ـ سوائل غير تامة الامتزاج مثل الإثير والماء.

٣ ـ سوائل عديمة الامتزاج مثل البنزين والماء.

# أولا ـ السائل تامة الامتزاج:

إذا سلك خليطا من سائلين B ، A مسلكا مثاليا، فإنه طبقا لقانون راؤلت، تظهر العلاقـة بين الضغط البـخارى لكل منهـما، ويين كـسـره الجزئى فى الطور الســائل عند رسمها بيانيا، على هيئة خط مستقيم كما فى الشكل (٥ \_ ١):



ومن المتــوقع أن يكون الضغــط البخــارى الكلى، وهو حــاصل جمع الضــغطين البخاريين الجزئيين، على هيئة خط مستقيم كما هو مبين فى الشكل السابق (٥ ــ ١).

ولا يوجد إلا عدد محدود من مـثل هذه المحاليل التى تتبع قانون راؤلت فى كل تركيزاتها المختلفة، ويكون فيها تغير الضغط البخارى على هيئة هذا الخط المستقيم.

وتحيد أغلب الأنظمة عن هذا المسلك المشالى، ويرجع السبب فى هذا الحيود إلى ما يلى:

١ ـ أن جزيئات كل من المذاب والمذيب يؤثر كل منها في قـوى التجاذب الواقعة
 بين جزيئات الآخر، ويؤدى ذلك إلى حدوث تغيير في قدرة الجزيئات على
 الهروب من سطح السائل إلى الطور البخارى.

٢ ـ أحيانا يكون الحيود ناتجا عن تكون مركب ما بين جزيئات كل من المذيب والمذاب، وقد يكون ناتجا عن حدوث نوع من التجمع بين هذه الجزيئات يؤدى إلى تكوين جزيئات أكثر تعقيدا، وبذلك تصبح الجزيئات السائدة في المحلول مختلفة إلى حد ما عن الجزيئات الأصلية التي تكون منها المحلول.

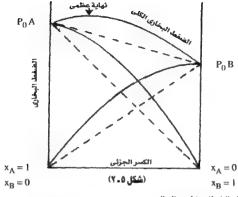
وهناك نوعان من الحيود عن السلك الشالى، أحدهما حيود موجب يكون فيه الضغط البخارى المقاس للمتحلول أكبر من القيمة المتوقعة من تطبيق معادلة قانون واؤلت. أما النوع الثانى من الحيود فهو حيود سالب، يكون فيه الضغط البخارى المقاس للمحلول أقل من القيمة المحسوبة من معادلة قانون راؤلت.

## المحاليل ذات الحيود الموجب:

يمكن تمثيل منحنى الحيود الموجب للضغط البخارى لمثل هذه للحاليل بالرسم البيانى فى شكل (٥ ـ ٣)، وتمثل الحطوط التقطعة (ـــ) المسلك المشالى، على حين تمثل الحطوط الكاملة (ـــ) المسلك الحقيقي أو المسلك الفعلى للمحلول.

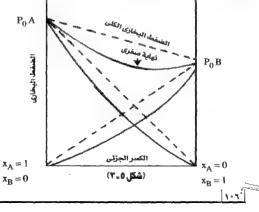
ويبدو من هذا المنحنى أن الضفط البخارى الكلى للمحلول له نهاية عظمى عند تركيز محدد، وأن المحلول يقترب مسلكه من المسلك المثالى عند التركيزات المنخفضة فقط من كل من المادتين.

ويظهر هذا الحيود الموجب عندما يكون هناك اختلاف فى الطاقة الداخلية، أو فى القطية بين المادتين، أو عندما تكون إحدى هاتين المادتين متجمعة فى حالتها السائلة. ومن أمثلة هذا النوع من المحاليل ذات الحيود الموجب، محلول الكحول السبروبيلى فى الماء أو محلول الهبتان فى الكحول الإثيلى.



المحاليل ذات الحيود السالب:

يمكن تمثيل منحنى الحيود السالب للضغط البخارى لهذا النوع من المحاليل بالرسم البياني في شكل (٥ ـ ٣). ويمثل الحط المتقطع (ـ ـ ـ ـ) المسلك المشالى، على حين يمثل الحلم الكامل (ــــ) المسلك الفعلى للمحلول.



ويلاحظ أن منحنى الضغط البخارى الكلى لهذا النوع من المحاليل ذات الحيود السالب، له نهاية صغرى عند تركيز محدد، ويوجد هذا النوع من الحيود السالب عندما يكون هناك نوع من التجاذب بين جزيشات المادتين المكونتين للمحلول، أو عندما يحدث بينهما مركب من نوع ما. ومن أمثلة هذه المحاليل ذات الحيود السالب محلول حمض الفورميك في الماء، وكذلك محلول البيريدين وحمض فورميك أو حمض برويونيك.

#### تقطير للحاليل الثنائية المتجانسة:

تعتمد درجة غليان السائل أو المحلول على ضغطه البخارى. وتعد درجة غليان المحلول هى تلك الدرجة التى يصبح فيها ضغطه البخارى الكلى مساويا للضغط الجوى.

وفى الحالة المسالية التى يكون فيهما الضغط البخمارى الكلى للمحلول وسطا بين الضغط البخمارى لكل من المادتين، نتوقع أن تتغيير درجة الغليان تغيرا تـدريجيا بنفس الاسلوب، أى تصبح درجة غليان المحلول هى الأخرى وسطا بين درجتى غليان المادتين المقيين.

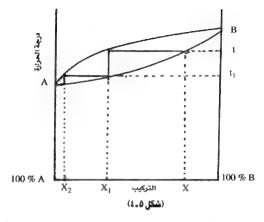
أما بالنسبة للمحاليل التى يكون للضغط البخارى فيها نهاية عظمى عند تركيز محدد، فإننا نتوقع وجود نهاية صغرى لدرجة الغليان عند هذا التركيز، كما أننا نتوقع وجود نهاية عظمى لدرجة الغليان بالنسبة للمحاليل التى لضغطها البخارى نهاية صغرى عند تركيز معين.

ولفصل للحاليل الثنائية التي تتمى إلى الأنواع الثلاثة السابقة بواسطة التقطير، يجب علينا أن نعـرف درجة الغليان وكـذلك تركيب البـخار المتزن مع السـائل عند كل تركيز.

وفى حالة السائل النقى يكون تركيب الطور البخارى عادة هو نفسه تركيب السائل، ولكن الأمر يختلف بالنسبة للمحاليل، ولهذا يجب أن يكون لدينا منحنيان، يمثل أحدهما تركيب الطور البخارى، ويمثل الآخر تركيب الطور السائل اللذان يكونان فى حالة اتزان عند درجة الغليان.

ويلاحظ أن الطور البخارى يكون غنيا بالمادة التى تسبب زيادة الضسغط البخارى الكلى للمحلول، أي المادة الاكثر تطايرا.

ويمكن تمثيل المتقطير في حالة المحاليل الثنائية المثالية التي يكون فيهما الضغط البخارى ودرجة الغليان وسطا بين الضغط البخارى ودرجة الغليمان للمادتين المكونتين للمحلول بالمنحنى المين في شكل (0 ـ 2):

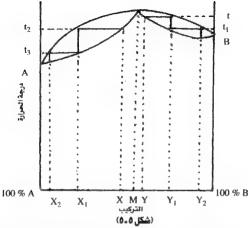


ولنفرض أننا بدأنا بمحلول تركيزه (X) فإننا نجد أنه يغلى عند (t) وعند تكثيف البخار المتساعد منه نحصل في دورق الاستقبال على محلول تركيزه (X<sub>1</sub>) ويحتوى على نسبة عالية من المادة (A) مع نسبة أقل من المادة (B) عما هو مـوجود أصلا في دورق التقطير.

ويعنى هذا أننا إذا بدأنا بمحلول تركيزه (X) فإننا نسحصل على محسلول جديد تركيزه (X<sub>1</sub>) فى دورق الاستقبال.

وإذا سخنا للحلول الجديد  $(X_1)$  فإنه يغلى عند  $(t_1)$  وعند تكثيف البخار المتصاعد منه نحصل على محلول تركيزه  $(X_2)$  به نسبة عالية من (A) ونسبة قليلة من (B) عـما هو موجود أصلا في المحلول  $(X_1)$ . ويمكن بهنه الطريقة فصل المادتين المحلول عن بعضهما البعض تماما، وهي طريقة تعرف باسم التقطير النجزيقي "Fractional Distillation"، حيث تزداد دائما نسبة (A) في القطير وتتبقى (B) في ردوق التقطير.

أما المحاليل الثنائية من النوع الثماني التي يكون لضغطها البخاري المكلى نهاية عظمى فيكون تمثيلها بالمنحني المبين في شكل (٥ ـ ٥):



وإذا فرضنا أننا أخدتنا محلولا تركيزه (Y) وكان هذا للحلول يغلى عند درجة حرارة (f) فإن تركيب البخار الناتج منه يعطى عند تكثيفه محلولا تركيزه (Y). وإذا أعدنا تقطير هذا للحلول (Y) مرة أخرى، فإنه سيغلى عند (t) ويعطى البخار الناتج منه محلولا تركيزه (Y2). ويتكرار هذه العملية يمكن الحصول على (B) في حالة نقية.

وعند تقطير محلول تركيزه (M) فإن تركيب البخـار الناتج يكون مماثلا لتركيب المحلول ما دام قد ثبتت درجــة الحرارة، أى أن هذا التركيب (M) يتقطر دون أن يحدث له أى تغير فى تركيبه، ولا يمكن فصل مكوناته بالتقطير التجزيئي.

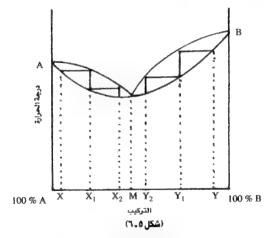
ويتضح من ذلك أن تقطير مـحلول تركيزه (Y) بطريقة التقطيــر التجزيئي يعطينا المادة (B) في حالة نقية ويتبقى محلول تركيزه (M).

ويحدث نفس الشيء عند تقطير مــحلول تركيزه (X) فإننا نحصل على (A) فى حالة نقية ويتبقى محلول تركيزه (M).

ومن أمثلة هذا النوع من المحاليل محلول كلوريـد الهدووچين في الماء، فـعند تقطير هـذا للحلول تبدأ درجة الغلـيان في الارتفاع حـتي تصل إلى ١٠٨،٦ أ سلزيوس (عند ٧٦٠ مم زئبق)، ثم تبقى ثابتة عند هذا الحد، ويتكون الخليط الذى يغلى عند هذه الدرجة من نحو ٢٠, ٢٠ ٪ من حمض الهدروكلوريك بالوزن.

وإذا أخذنا مـحلولا تركيـزه أقل من ٢٠٠٢٪، فإنه من الممكن بتكرار التـقطير التـجزيئي الحـصول على الماء نقـيا في الـقطير، ولكن لا يمكن الحـصول على حـمض الهـدروكلوريك النقى. ويمكن الحصـول فقط علـي حمض الهـدروكلوريك النقى عند تقطير محاليل تركيزها أعلى من ٢٠٠٢٪.

أما النوع الثالث من للحاليل الثنائية التي لضغطها البخارى الكلى نهاية صغرى فيمكن تمثيلها بالشكل البياني (٥ ـ ٦):



وبتطبيق شـرح مماثل للشرح السابق يمكن الحـصول على (A) في حالة نقـية في دورق التقطير، وعلى محلول تركيزه (M) في المستقبل. كذلك يمكن بتقطير محلول تركيه (Y) الحصول على (B) في حالة نقية في دورق التقطير، وعلى محلول تركيبه (M) في القابلة.

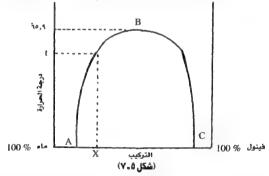
#### ثانيا. السوائل غير تامة الامتزاج Partially Miscible.

عند إضافة قسدر صغير من الإثير إلى قدر كبير من الماء، ثسم رج الخليط جيدا، فإننا نحصل على محلول رائق متجانس نتيجة لذوبان هذه الكمية الصغيرة من الإثير في الماء.

وإذا أضفنا قدرا آخر من الإثير لهذا الحلول المتـجانس، فإننا نصل إلى حالة تبدأ عندها طبقتان فى الظهور فى المحلول، وتكون فيها الطبقة العليا عبارة عن محلول مشبع من الماء فى الإثير، والطبقة السفلى عبارة عن محلول مشبع من الإثير فى الماء. ويستمر تركيب هاتين الطبقين ثابتا عند ثبوت درجة الحرارة.

وعادة ما نزيد قابلية الذوبان للسوائل غير تامة الامتزاج بزيادة درجة الحرارة، والسبب فى ذلك أن رفع درجة الحرارة يزيد من حركة الجزيئات ويقلل من قـوى التجاذب بينها، فتزداد بذلك قابلية هذه السوائل للذوبان بعضها فى بعض.

وأحد أمـثلة هذا النوع من للحاليل غير تــامة الامتزاج، هو مــحلول الفيتول في الماء، ويمكن تمثيل منحنى الذوبان لهذا للحلول بالرسم البياني في شكل (٥ ــ ٧):

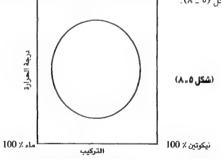


ويتسضح من هذا المنحنى أن رفع درجمة الحرارة يزيد من ذوبان الفينول فى الماء (المنحنى AB)، كذلك يزداد ذوبان الماء فى الفيسول برفع درجة الحرارة (المنحنى CB)، وعند رفع درجة الحرارة أعلى من ٦٥,٩ سلزيوس، يصبح الفينول والماء تامى الامتزاج بجميم النسب.

وإذا بدأنا بخليط تركيبه (X)، نجد أنه يتكون من طبقتين، إحداهما تتكون من محلول مشبع من الله في الفينول. وعند محلول مشبع من الماء في الفينول. وعند رفع درجة حرارة هذا الخليط، تبقى الطبقتان كما هما حتى تصل درجة الحرارة إلى (1)، وعندها تختفي الطبقتان ويصبح للحلول متجانسا. ونظرا لأن الفينول والماء يصبحان تامى الامتزاج عند ٩ و ٢٥ سلزيوس (النقطة B)، فإن هذه الدرجة تعرف باسم درجة الحرارة الحرجة للمحلول "Critical Solution Temperature".

وقد وجد أن بعض السوائل غير تامة الامتزاج بقل ذوبانها بارتفاع درجة الحرارة، ومثال ذلك محلول الإثير في الماء الذي يكون متجانسا تماما في درجات الحرارة العادية، ثم يتعكر وينفصل إلى طبقتين عند تدفئته، وذلك دليلا على قلة ذوبان الإثير في الماء عند رفع درجة الحرارة.

وهناك حالات أخرى مثل حالة النيكوتين والماء، يمكن الحصول فيها على نهاية صغرى، ونهاية أخسرى عظمى للارجة الحسرارة يصبح مسن الممكن تحها أو فسوقها الحصول على محلول متجانس تمام التجانس، ويمكن تمثيل هذه الحالة بالرسم البياني في شكار (٥ ـ ٨):



ثالثا . السوائل عديمة الامتزاج Practically Immiscible

يصبح الضغط البخارى الكلى لخليط السوائل عديمة الامتىزاج مساويا لمجموع الضغوط البخارية للسوائل المكونة للخليط، ويلاحظ أن الضغط البخارى الكلى لهذا النظام مستمل تمام الاستقلال عن كميات كل من المادنين المكونتين لهذا الخليط. ويمكن فى هذه الحالة حساب تركيب البخار بافستراض اتباع البخار لقوانين الغازات، وعلى هذا الأساس يصبح عدد جـزيئات كل مادة متناسبا تناسبــا طرديا مع ضغط بخاره عند درجة الحـرارة التى يتم عندها القيــاس. ومن أمشــلة هذا النوع من السوائل عــديمة الامتــزاج، الكلوروفورم والماء، وثاني كبريتيد الكربون والماء.

وإذا فرضنا أن P<sub>A</sub> هو الضغط البخارى للسائل النقى A، وأن P<sub>B</sub> هو الضغط البخارى للسائل النقى B، وأن n<sub>B</sub>، n<sub>A</sub> أعداد الجراسات الجزيئية لكل منسهما فى البخار، فطبقا للقاعدة السابقة إذا كان P يمثل الضغط الكلى للخليط،

$$P = P_A + P_B$$
 فإن

ويصبح تركيب البخار

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{n_A}{n_B}$$

وعند استخدام أوزان من كل من B ، A في البخار يصبح

$$\frac{W_{A}}{W_{B}} = \frac{M_{A} n_{A}}{M_{B} n_{B}} = \frac{M_{A} P_{A}}{M_{B} P_{B}}$$

حيث M هي الوزن الجزيئي لكل منهما.

ويغلى مثل هذا النظام عندما يصبح مجموع الضغط البخارى للمادتين المكونتين له P مساويا للفضغط الجوى، وبذلك تصبح درجة غليان هذا الخليط أقل من درجة غليان مكوناته. ونظرا لأن الضغط البخارى الكلى للخليط لا يعتمد على الكميات النسبية لمكوناته، فإن علينا أن نتوقع أن تستمر درجة الغليان ثابتة ما دامت هناك أية كمية من هذه المكونات.

وتستخدم هذه الخاصية في عمليات التقطير البخارى للمواد التي لا تذوب في الماء وتكون درجة غليانها مرتفعة إلى حد ما، وبذلك يمكن تقطيرها عند درجة منخفضة نسيا عن درجة غليانها، بإمرار تيار من المادة عدية الذوبان مع الماء، ولكن يفضل إمرار السخار في الخليط؛ لأنه يساعد أولا على التقليب، كما يساعد ثانيا على الوصول إلى حالة الاتزان بين البخار وبين طبقتي السائلين في زمن أقل.

#### فصل السوائل عديمة الامتزاج:

عند, وجود طبقين من سائلين لا يمتـزجان، يمكن فصلهـما بعضهـما عن بعض باستخدام قسمع فصل. ويمكن سحب الطبقة السفلى بفتح صنبـور القمع باحتراس وترك الطبقة العليا في القمع.

# الانتشار والتوزيع في أنظمة السوائل في السوائل

عند وجود طبقتين من سائلين غير تامى الامتزاج أو من سائلين عديمى الامتزاج، ثم أضيفت إليـهما مادة ثالثة قـابلة للذوبان فى كل منهما، تتوزع هــذه المادة فى طبقتى السائلين بنسبة ثابتة فى كل منهما عند ثبوت درجة الحرارة.

$$\frac{c_1}{c_2} = K$$
 if si

حيث c1 هو تركيز المادة في الطبقة الأولى

c2 هو تركيز المادة في الطبقة الثانية.

. Partition Coefficient ثابت يعرف باسم معامل التوزيع K

وتعرف المعادلة السابقة باسم قانون التوزيع، وعند تماس المادة الصلبة مع طبقتى السائلين (أى عند وجـود زيادة منهـا) فـإنه عند بلوغ حـالة الاتزان تصـبح الطبـقتـان مشعتن.

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{S_1}{S_2} = K \qquad \qquad \text{if } \text{s.i.}$$

- حيث كل من  $S_2$  ،  $S_3$  هو ذوبان التشبع في كلا الطبقتين

وينطبق قانون التوزيع على كثير من المواد بشرط وجود المادة بنفس وزنها الجزيئى في كلا السائلين، ولكن إذا حدث نوع من التفكك أو التجمع للمادة، فإن قانون التوزيع يصبح ساريا فقط بالنسبة للأصناف الجزيشية للمادة التي تكون مشتركة بين السائلين، أي الأصناف المتشابهة في كل منهما.

# استخدام قانون التوزيع في تعيين تفكك أو تجمع المذاب في المذيب:

سبق أن ذكرنا أن قانون التوزيع يصلح للاستخدام فقط عندما يكون للمذاب نفس الربزويك بين الماء الوزن الجونيكي في السائلين. ومشال ذلك أنه عند توزيح حمض السبتوويك بين الماء والبنزين نحجد أنه يوجد في طبقة البنزين على هيئة جزيئات مفردة C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> COOH).

أما فى طبقة الماء، ف إن الحمض يوجد على هيئة جزيئات (غيسر متفككة) ويوجد أيضا على هيئة أيونات مثل أيون الهدروچين \*H، وأيون البنزوات \*C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> COO. وإذا فرضنا أن (ص) تمثل جـزء المذاب الذي تفكك أو تجـمع فـإن (n - 1) تمثل الجزء الذي لم يتـخير من المذاب (الحـمض)، وعلى هذا يمكن كتابة قــانون التوزيع على الهجه التالى:

$$\frac{(1-\infty_1)C_1}{(1-\infty_2)C_2}=K$$

وإذا فرضنا أن لدينا مذابا (X) يوجد على هيئة جزيئات منفردة في أحد المذيبات، ويوجد على هيئة متجمعة في مـذيب آخر، أي يوجد على هيئة (X<sub>n</sub>)، وعلى ذلك فإن:

$$nX = X_n$$

فإذا كانت  $C_2$  هي التركيز الكلى للمذاب (X)، وكانت  $(\infty)$  تمثل الجزء المتجمع منه فإن (X) منه ألكتجمعة (X) منه فإن (X) منه فإن (X) منه فإن (X) منه ألكتجمعة ألكتجمعة (X) منه ألكتج ألكتجمعة (X) منه ألكتج ألكتجمعة (X) منه ألكتج ألكتج ألكتج ألكتج ألكتج ألكتج ألكتج

وعند تطبيق قانون الاتزان نحصل على

حيث Ka هو معامل التجمع.

وإذا فرضنا أن قانون التوزيع يمكن تطبيقه على الجزيئات البسيطة فقط فإن:

$$\frac{C_1}{(1 - \infty_2) C_2} = \frac{C_1}{\sqrt{\infty C_2 / n K_a}} = K$$

حيث C<sub>1</sub> هو تركيز المادة فى المذيب الأول، و R هو معامل التوزيع. وإذا كانت جزيئات المادة فى المذيب الثانى متجمعة كلية، فإن (∞) سوف تساوى الوحدة، وتصبح المعادلة السابقة كما يلى:

$$\frac{C_1}{\sqrt[n]{C_2}} = \text{the context}$$

110

$\mathbf{C_{I}}$	$\mathbf{c}_2$	$C_1/C_2$	$c_1 / \sqrt{c_2}$
0.00329	0.0156	0.210	0.0263
0.00579	0.0494	0.117	0.0262
0.00749	0.0835	0.089	0.0259
0.0114	0.195	0.058	0.0258

ويتضح من هذه النتائج أن قيم  $C_1/C_2$  يختلف بعضها عن بعض بشكل واضح، على حين أن قيم  $C_1$  متساوية وثابتة تقريباً، مما يدل على أن حمض البنزويك يكاد يكون في البنزين على هيئة جزيئات ثنائية التجمع.

وباتباع أسلوب مماثل يمكننا الحصول على علاقة فى حالة التـــفك، ويعد توزيع مذيب بين ســائلين عديمى الامتزاج أســاسا لعمليــات الاستخلاص التى تجــرى دائما فى الكيمياء العضوية.

ويساوى معامل التوزيع النسبة بين ذوبانية المذاب فى المذيبين، ونظرا لأن المركبات العضويـة سهلة الذوبان فى المذيبات العضـوية مثل الإثير والبنزين، أكشـر منها فى الماء، فإنه يمكن اسـتخلاصها من الماثيـة بمثل هذه المذيبات. وعادة ما يضـاف إلكتروليت إلى المحلول المائى لتقليل ذوبان المادة العضوية فى الماء.

## محاليل المواد الصلبة في السوائل

يمكن نظريا اعتبار أن جميع المواد الجامدة (الصلبة) تذوب في كل السوائل، ولكن ذويانية هذه المواد تختلف إلى حــد كبير من نظام إلى آخر. ومــثال ذلك أن السكر سهل الذوبان في الماء، على حين أن الطباشير شحيح الذوبان فيه.

والمحلول المشبع من المادة الجامدة في سائل، هو المحلول الذي يتبقى فيه جزء من المادة الجامدة في حالة اتزان مع المحلول في درجة حرارة معينة، ويعنى هذا أن السائل قد أذاب أقصى ما يستطيع إذابته من المادة الجامدة عند هذه الدرجة.

ويترتب على ذلك أن تركيز التشبع يزداد بزيادة درجة الحرارة في أغلب الأحوال. وعند تبريد المحملول المشبع الرائق الذي لا يحتسوى على أية آثار من المادة الجامسدة، فإن الزيادة من المادة الذائبة عند هذه الدرجة الجسديدة من الحرارة، قسد لا تترسب، ويسقال عندئذ أن هذا المحلول قد أصبح محلولا فوق مشبع "Supersaturated". ويمكن تفسير ظاهرة فوق التشبع بافتراض أن بعض البلورات المتناهمية في الصغر "Submicroscopic Crystals"، والتي تكون عـادة هي أول مـــا يتـــرسب من المادة الجامدة، قد تكون نسبة ذوبانها أعلى، وعلى هذا تتعطل عملية تكوين البلورات الكبيرة ويتأخر ترسيب المادة.

#### العوامل التي تؤثر على ذوبانية المواد الجامدة في السوائل:

تعتمد ذوبانية المواد الصلبة في السوائل على عدة عوامل أهمها:

١ \_ طبيعة كل من المذيب والمذاب.

٢\_ طبعة جسيمات المادة الجامدة.

٣ \_ درجة الحرارة.

### أولاء طبيعة كل من المذيب والمذاب

عند إذابة مادة غير الكتروليتية في مذيب ما، فإنه في الحالة المثالية، تنفصل جزيسات المادة الصلبة من البلورة نتيجة لخاصية الاهتزاز الحراري لجزيئات السائل "Thermal Agitation"، وبذلك يؤدي الاصطدام المترالي لجزيئات الماء بسطح البلورة إلى تفككها تدريجيا. وتبدأ جزيئات المادة الجامدة في الانتشار في خلال السائل حتى يصل المحلول إلى درجة التشبع. وتحتاج هذه العملية إلى استصاص قدر من الحرارة يتناسب مع حرارة التسامي (تحول الصلب مباشرة إلى بخار).

ويختلف الأصر عن ذلك عند إذابة إلكتسروليت في سائل ما، مسئل إذابة كلوريد الصوديوم في الماء. وتتسعلق عادة ذوبانية عديد من المواد غير العضوية، بشكل كيفي، بخواصها النشيطة، فتعتسمد درجة ذوبان أي مادة على طاقة الشسيكة البلورية Space" "Lattice"، وعلى طاقة هدرتة الأيونات "Hydration".

وتمثل طاقمة الشبيكة السلورية في حالة كلوريد الصدوديوم درجة الحسرارة اللازمة لتجميع كل من أيونات الصوديوم والكلور مـن ما لا نهاية إلى المواضع التى يشغلها كل منهمـا فى شبيكة البلورة، على حين تمثل طاقة الهدرتة للأيونات، الطاقـة المنطلقة عند اتحاد الأيونات الحرة مع جزيئات الماء لتكوين الأيونات المهدرتة. وكى نفهم هذه العــملية، علينا أن نتناول طريقة تكــوين بلورة كلوريد الصوديوم من فلز الصوديوم ومن غاز الكلور، ويمكن حدوث ذلك طبقا للخطوات التالية:

 ١ ـ تسامى فلز الصوديوم بواسطة طاقة التسامى Q، ويتحمول فيها من الحالة الجامدة إلى الحالة البخارية.

ح تحول ذرات الصوديوم في البخار إلى أيونات الصوديوم بفقد إلكترون واحد
 من كل ذرة، والطاقة اللازمة لذلك هي طاقة الناين لـ

٣ ـ تفكك جزيئات الكلور إلى ذرات بواسطة طاقة التفكك D لكل جرام ذرة.

ع. تحول كـل فرة كلور إلى أيون كلور باستـقبـال إلكترون واحـد في كل فرة،
 وينطلق في هذه العمليـة قدر من الطاقة E هو طاقة الميل للإلكترونات لكل
 جرام فرة.

م اتحاد كل من أيونات الصوديوم المرجبة 'Na بأيونات الكلور السالبة CI في
 البخار لتكوين كلوريد الصوديوم الصلب، وينطلق في هذه العملية قدر من
 الطاقة U هم طاقة الشبكة اللهربة.

وتساوى طاقة التكوين أو حـرارة التكوين "Heat of Formation")، وهي الطاقة المنطلقة عند الاتحـاد المباشر لهذين العنصرين، المجمـوع الجبرى لكل هذه الأنواع من الطاقة سابقة الذكر.

$$H = U - J - Q - D + E \qquad :$$

وعند إذابة كلوريد الصوديوم في الماء، فإننا نعلم أنه يتفكك إلى الأيونات \*Na، Cl- وهي تحتاج إلى طاقة الهدرتة فقط.

وتأخذ عملية الذويان مجراها على خطوتين هما:

 البلورة الصلبة لكلوريد الصوديوم إلى أبونات 'Cl' ،Na' في الحالة الغازية، وهي تحتاج في هذا التحول إلى إضافة طاقة الشبيكة (U -).

٢ ـ انتقال الأيونات \*Na من الحالة الغازية إلى حالة الذوبان فى الماء،
 وينطلق فيها مجموع طافتى هدرتة \*W Na+ ،W Cg.

وعلى ذلك فإن حسوارة الذوبان لأى مادة (L)، هى عبـــارة عن الفرق بين هاتين الخطوتين السابقتين.

#### L = W cation + W anion - U crystal

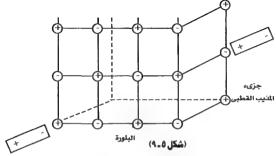
أى أن حرارة الذوبان تساوى مجمـوع طاقتى هدرتة الكاتيون والأنبـون مطروحا منها طاقة الشبيكة البلورية.

وعندما تكون طاقة الشبيكة في مركب ما أعلى من مجموع طاقتي هدرتة كل من الكاتيــون والأنيــون، فــإن هذا المركب عندمــا يذوب في الماء لابد وأن يمتص قـــدرا من الحــادة.

كذلك عندما تكون طاقة الشبيكة البلورية أقل من مجموع طاقتى هدرتة الأنيون والكاتيون، فيإن هذا المركب لابد وأن يطلق قدرا من الحرارة عند ذوبانه في الماء. وقد لوحظ أن هناك نوعيا من التوازى بين ذوبانية المركب غيير العضوى، ودرجة حرارة الذوبان، ويعنى ذلك أن درجة حرارة الذوبان تزداد مع زيادة قابلية الماء للذوبان.

أما فيما يتعلق بطبيعة المذيب، فقد لوحظ أن السوائل القطبية تذيب الإلكتروليتات بسهولة أكثر من غيرها من السوائل غير القطبية، ويمكن تفسير ذلك باعتبار أن القطبية الثنائية لجزيئات السائل القطبي مثل الماء تساعد على فصل الأيونات من البلورات.

كذلك تصبح عملية الذوبان أكثر سهولة كلما زاد ثابت العرل للسائل المذيب؛ لأن ذلك سوف يساعد على خفض قوة التجاذب بين كل من الأنيونات والكاتيونات.



وتعد جــزيئات الماء من أفضل الأمــثلة فى هذا المجال، فهى جــزيئات قطبيــة تمثل عادة بالرمز:

وثابت عزل الماء مرتفع بما فيه الكفاية ليمنع تجاذب الأنيونات والكاتيونات، ولهذا فإن الماء يعد من أفضل المذيبات لعدد كبير من المواد الصلبة.

#### ثانيا . حجم الجسيمات:

من المعروف أن الجسيمات الصغيرة لأى سادة صلبة أسهل ذوبانا من جسيماتها الكبيرة؛ وذلك بسبب كبـر مساحة سطوح الجسيمات الصغيرة المعـرضة لجزيئات السائل المذيب.

ويترتب على ذلك أن ذوبان المادة الصلبة يزداد كلما صغر حجم جسيماتها؛ حتى نصل إلى حد معين لا تزداد عنده ذوبانية المادة أكثر من ذلك.

وعند إذابة مادة عسيرة الذوبان في الماء مثل أكسيد الفضة Ag<sub>2</sub>O، فإن ذوبانيتها التي يعبر عنها بعدد الجرامات الجزيئية من أيونات الفضة Ag<sup>+</sup> في اللتر، تعتمد على حجم جسيمات الاكسيد حتى يصل حجم هذه الجسيمات إلى حسجم الجسيمات الغروانية، وعندها تصل ذوبانية أكسيد الفضة إلى أقصى فيمة لها، ولا يمكن زيادتها بعد ذلك.

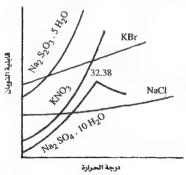
وعند احتواء المحلول على جسيمات صغيرة وأخرى كبيرة، فإن المحلول سوف يصبح محلولا فوق مشبع بالنسبة للجسيمات الكبيرة، وينتج عن ذلك حلوث ترسيب من المحلول على هذه الجسيمات الكبيرة، على حين تذوب الجسيمات الصغيرة لتشبع المحلول. وتتكرر هذه العملية حتى تختفى الجسيمات الصغيرة تماما ولا يتبقى إلا الجسيمات الكبيرة.

ويعنى ذلك أنه عند وجود محلول مـشبع يعتوى على كل من الصغيـرة والكبيرة من المذاب، فإن الجسـيمات الصغـيرة سوف تختفى بعــد قليل، أى سوف تذوب، على حين تنمو الجسيمات الكبيرة فى الحجم.

## ثالثا ـ تأثير درجة الحرارة،

نظرا لأن عـملية ذوبان المادة الصلبـة في سـائل تتضــمن تفتــيت المادة المذابة إلى جزيئات وتوزيعها في حالة شــبه غازية في خلال المذيب، فإنه من المتوقع أن يكون هناك احتياج إلى قدر من الطاقة يكافئ مجموع حرارتي الانصهار والتبخير.

وإذا لم يتوفر مصدر للحرارة من خارج للحلول، فإنه من المتوقع أن تنخفض درجة حرارة المحلول نتيجة لذويان المادة. ويفسر ذلك أن أغلب المواد الصلبة تمتص قدرا من الحرارة عند ذوبانها، ولذلك تزداد قابليتها للذوبان عند رفع درجة الحرارة، أما إذا كانت المادة الصلبة تطلق بعض الحرارة عند ذوباتها، فإن قابليتها للذوبان تقل بوفع درجة الحرارة.



1. 10 H<sub>2</sub>O أ. فهى تذوب أولا أي الماء بارتفاع درجة الحرارة حسيق تصل إلى ٣٢,٣٨ ملزيوس، ثم تبدأ قابليتها للذوبان تقل بعد ذلك بارتفاع درجة الحرارة.

(شکل ۵-۱۰)

وعندمـا تذوب المادة دون أن تمتص حــرارة أو تطلقــها، كــمـا فى حــالة كلوريد الصوديوم فى الماء، فإن قابلية الذويان لا تتأثر تقريبـا بارتفاع درجة الحرارة كما هو مبين فى الشكار (٥ ــ ١٠).

يلاحظ أنه في حالة كبريتات الصوديوم يـحدث تغير في نوعيـة المادة في أثناء ذوبانها، فهي في درجـة حرارة تقل عن ٣٢,٣٥ سلزيوس، يكون هناك اتزان بين المادة المذابة وبين كبريتات الصوديوم المهدرتة Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>. 10 H<sub>2</sub>O. وهذه الأخيرة تذوب مع امتصاص الحرارة. وفي درجات حرارة أعلى من ٣٢,٣٥، يكون الملح الذائب في حالة انزان مع كبريتات الصوديوم اللامائية Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>، التي تذوب مع انطلاق حرارة.

ونعرف درجمة الحرارة ۳۲٫۳۸ بالنسبة لكبيريتات الصوديوم بأنهيا درجة الحرارة الانتقــالية "Transition Temperature". أما المواد الاخــرى مثل نتــرات البوتاســيوم (KNO3 وبروميد البــوتاسيوم، فهى تذوب مع امتــصاص حرارة، ولهذا تزداد قابليــتها للذوبان برفع درجة الحرارة.

## محاليل المواد الصلبة في المواد الصلبة

هذا النوع من المحاليل له أهمية خاصة في صناعة الفلزات وصناعة السبائك النائجة منها.

وأهم الصعوبات التي تقابل الدارس لهذا النوع من المحاليل هي الزمن الطويل اللاحظة ما قد يحدث من تغيرات عند تلامس مادتين جامدتين معا. ومثال ذلك أنه عند تلامس كتلتين من الذهب والرصاص عند درجة حرارة ثابتة، وجد بعد مرور أربع سنوات وجود بعض الذهب في داخل كتلة الرصاص، وعلى عمق نحو سبعة مليترات من سطحها.

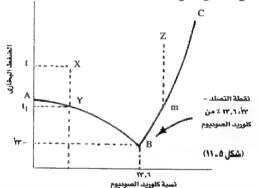
وتحضر محاليل المواد الصلبة في المواد الصلبة بطرق أخرى مثل طرق البلورة من محاليل هذه المواد. ومن المعروف أنه عند تبريد مـحلول مخفف من إحدى المواد لدرجة حرارة منخفضة، فإن بعـض بلورات المذيب قد تتفصل منه أولا، وعـادة ما تكون هذه البلورات خالية تماما من أية آثار للمذاب.

وعند تبريد محلول من البود في البنزين، يحدث شيء مخالف لهذه القاعدة، فقد وجد أن بالورات البنزين التي تنفصل بالتبريد تجنوي على بعض البود. وقد لوحظ أنه عند تغيير تركيز محلول البود في البنزين، لا تتأثر النسبة بين كمية البود وبين كمية للذيب الموجودة بالبلورات التي تترسب بالتبريد. ونظرا لأن البلورات الصلبة يتوزع فيها المذاب بانتظام فقد سميت بالمحاليل الصلبة . Solid Solutions . كـ ذلك فإن البلورات المزدوجة التي تنفـصل من محاليل المواد متـجانــة التركيب Isomorphous ، تعتبر محاليل متجانــة من المادتين الجـامدتين إحداهــما في الأخرى. وهـناك كثـير من السـبائك التي ينطبق عليــها وصف المحاليل الصلة.

## منحنى التجمد والذوبان للح الطعام:

عند تسريد مـحلول مـخفـف من كلوريد الصـوديوم فى الماء، يبـدأ المحلول فى التجمـد عند درجة حرارة معينة، وتنفـصل منه أولا بلورات من الثلج. ولا يحدث هذا الانفصال عند درجة الصفر، ولكنه يحدث فى درجة حرارة تقل عن الصفر؛ لأن وجود الملح المذاب فى للحلول يخفض كثيرا من درجة تجمده.

ويعتمد الانخـفاض فى درجة تجمد للحلول على كمسية الملح المذاب وهو ما بمثله المنحنى (AB) فى الشكل (٥ ـ ١١):



وإذا فرضنا أثنا بدأنا بمحلول تركيزه (X)، ثم بردناه، فإن نسبة كلوريد الصوديوم فيه تستمر ثابتة مع انخفاض درجة الحرارة، حتى تصل درجة حرارة المحلول إلى (١)، وعندها يقابل الحلط (XY) منحنى التسجملد (AB) عند (Y) وتبدأ بلورات الثلج في الانفصال.

114

ونظرا لانفصال بلورات الثلج، فإن المحلول يصبح أكثر تركينزا، ولهذا تنخفض درجة تجمده أكـثر. وباستمرار انفصال بلورات الثلج يـزداد تركيز للحلول في اتجاه الخط (AB).

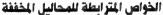
وإذا أخذنا محلولا أكثر تركيزا عند (Z) مثلا وبردناه، فإن درجة حرارته تقل في انجاه الخط (Zm) حتى يقابل متحنى الذوبان (CB) عند النقطة (m)، وهي النقطة التي يصبح عندها المحلول مشبعا، ويبدأ الملح في الانفصال من المحلول وهو يتبع منحنى اللويان (CB) حتى يصل إلى النقطة (B).

وهكذا نجد أن منحنى التجمد (AB)، ومنحنى الذوبان (CB) يلتقيان عند نقطة واحدة هى النقطة (B) التى يكون عندها تركيز محلول الملح ٢٣,٦ ٪، ودرجة الحرارة - ٣٣ سلزيوس.

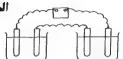
وعند هذه النقطة يتجمد للحلول كله صرة واحدة، وتسمى النقطة (B) «نقطة "Eutectic Point" ، كما تسمى درجمة الحرارة - ٢٣ باسم درجة حسرارة التصلد، ويسمى الخليط الناتج باسم خليط التصلد.

وهكذا فإن درجة حرارة التصلد لخليط من المواد مثل كلوريد الصوديوم والماء هي درجة التجمد الدنيا لهذا الخليط. وتشاهد مثل, هذه الأنظمة التصلدية في كشير من السبائك.

# الباب السادس



## Collegative Properties of Dilute Solutions



تعتمد الخواص المترابطة لأى نظام من الانظمة على عدد الجريئات التى تؤثر فى هذا النظام وليس على طبيعة هذه الجريئات، وهى تختلف عن الخواص الاخرى التى تنتج عن مجموع خواص مكونات المادة والتى تعرف باسم خواص الإضافة "Additive Properties".

# الانتشار في السوائل

#### Diffusion in Liquids

عند وضع بضع بلورات من مادة ملونة مثل كبـريتــات التحاس الزرقــاء اللون، فى قاع مــخبار ممــلوء بالماء، فإننا نجد أن الماء حــول هذه البلورات يتلون باللون الأزرق، ثم يتشر اللون بعد ذلك فى كل الماء.

وتبين هذه التجربة أن انتشار المادة الجامدة فى السائل يشبه انتشار الغازات، وهى تبين أيضا أن جزيئات السائل تتحرك فى جميع الاتجاهات.

ويحدث نفس الانتشار بين للحاليل، فعند وضع محلول مركز من كبريتات النحاس أســفل طبقة من الماء النقى، نجــد أن للحلول كله قد تلون باللون الازرق نتيجة لانتشار محلول كبريتات النحاس فى الماء.

وتزداد سرعة الانتـشار بزيادة درجة الحرارة وهى تتناسب تـــاسبا طرديا مع التركيز.

# الانتشار الغشائي Dialysis

تحدث ظاهرة مماثلة لظاهرة الانتشار عندما يفصل السوائل غشاء شبه منفذ. وإذا وضعنا في كيس من ورق الــرق محلولا من كلوريـــد الصوديوم وقليـــلا من زلال البيض (الألبومين)، ثم غمرنا هذا الكيس فى كأس ممتلئ بالماء، فإننا نجد بعد عدة أيام، أن أغلب محلول الملح قـد مر خلال ورق الرق وانتشر فى الماء الموجـود خارجه، على حين بقى كل الألبومين فى داخل الكيس.

وقد وجد فيما بعد أن بعض المواد لها القدرة على المرور في خملال مثل هذه الاغشية شبه المنفذة، وأطلق عليها اسم المواد البلورية Crystalloids أو شبه البلورية، مثل السكر، وملح الطعام، وكبريتات المغنسيوم ونترات البوتاسيوم وغيرها، على حين أن بعض المواد الاخرى لا تستطيع النفاذ من هذه الاغشية وأطلق عليها اسم الغروانيات (Colloids"؛ لأنها تشبه الغراء في خواصها، مثل الالبومين، والچيلاتين وغيرها.

وتسمى ظاهرة الفصل بين المواد بواسطة الأغشية شبه المنفذة باسم الانتشار الغشائى "Dialysis" أو الديلزة. ويسلك الغشاء شبه المنفذ مسلك شبكة بها ثقوب متناهية فى الصغر تسمح بمرور جزيشات السائل وأيونات المذاب أو جزيئاته من خلالها، وتمنع مرور الجسيمات الغروانية كبيرة الحجم.

ولا يجب الخلط بين الديلزة والأسموزية، ففي الحالة الأخيسرة لا يمر من خلال الغشاء إلا جزيئات المذيب فقط.

ويعتسمد معدل الديلزة على عـدة عوامل، أهمهـا حجم ثقوب الغشـاء، ودرجة الحرارة، والشحنات الكهربائية التي تحملها الجسيمات، ودرجة تركيز المحاليل على جانبي الغشاء.

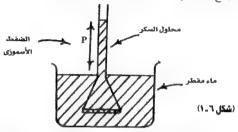
وتعد الديلزة إحدى وسائل تنقية الغروانيات، فعادة ما تحتوى المواد الغروانية على بعض المواد البلورية، ويمكن فـصل هذه المواد الاخيــرة بتكرار عمليــة الديلزة مع تغيــير السائل الواقع خارج الغشاء.

## الأسموزية Osmosis

يمكن وصف الأسموزية بأنها مرور المذيب خــلال غشاء، من محلول مخفف إلى محلول آخر أكثر تركيزا.

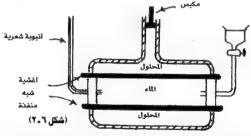
ويمكن مشاهدة هذه الخاصية بوضوح إذا أخدننا قمعا كسما في الشكل (٦ ـ ١) وسددنا طرفه الواسع بشريحة رقيقة من شهرائح البطاطس، ثم وضعنا فيه محلولا مركزا من السكر في الماء، ثم وضعنا القسمع في كأس به ماء مقطر بحيث يتساوى سطح الماء مع سطح محلول السكر في داخل القسمع. بعد مضى مدة من الزمن نجد أن سطح

محلول السكر فى داخل القمع قد ارتفع، ويستمر ارتفاع هذا السطح حتى نصل إلى حالة انـزان بين الضغط الأسمـوزى وبين وزن عمـود السائل فى القـمع، وبذلك يمكن اتخاذ ارتفاع هذا العمود مقياسا للضغط الأسموزى للمحلول.



وقد أمكن فسيما بعد تحسضير أغشسية شبه منفسفة جيدة لا تسمح بمرور جنزينات المذاب، وكان أول همله الأغشية يتكون من حسديدو سيانيد النحاس [4 (Cu<sub>2</sub> Fe (CN)]. واستخدمت بعد ذلك أغشية من البوليمرات لمها خواص شبه منفذة جيدة.

ويمكن قياس الضغط الأسموزى عمليا بطريقة مباشرة كالجهاز المبين فى الشكل (٦ ـ ٢):



ويفصل الماء عن المحلول في هذا الجهاز أغشية شبه منفذة محمولة أو مرسبة على صفائح مسامية، ويعادل الضغط الناتج من دخول الماء إلى المحلول بمكبس خاص فوق سطح المحلول، ويمكن التحكم في ذلك بملاحظة سطح الماء في الأنبوبة الشعرية الجانبية

TITY

ثابتا عند علامة معينة. وعند الوصول إلى حالة انزان يصبح الضغط المستعمل بواسطة المكبس مساويا للضغط الأسموزي.

#### النظريات الخاصة بالأغشية شبه النفذة:

#### ١. نظرية المنحل Sieve Theory:

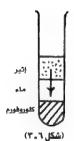
كان العالم الألماني «تراويه» "M. Traube" هو أول من حضَّر غشاء شبه منفذ من حديدو سيانيد النحاس عام ١٨٦٤، وقد قدم تفسيرا لعمل هذا الغشاء باعتبار أن الغشاء شبه المنفذ يعمل مشل منخل به ثقوب صغيرة تسمح بمرور الجزيشات الصغيرة للمذيب، ولا تسمح بمرور الجزيئات الكبيرة للمذاب.

وقد وجمد فيما بعمد أن بعض هذه الأغشية بها ثقوب كمبيرة، أكبر من حجم جزيئات المذاب، ومع ذلك فهي لا تسمح بمرور هذه الجزيئات من خلالها.

## Y. نظرية المحلول Solution Theory:

يمكن تفسير هذه النظرية بالتجربة التالية شكل (٦ ـ ٣): إذا وضعنا في أنبوية واسعة ثلاثة سوائل مختلفة بالترتيب التالي، الكلوروفورم في قاع الانبوية، تعلوه طبيقة من الماء، ويعلو الماء طبقة من الإثير، نجد أن الإثير، لأنه يذوب في الماء إلى حد ما، يستطيع النضاذ إلى طبقة الكلوروفورم، على حين لا يستطيع الكلوروفورم أن ينفذ إلى طبقة الإثير لأنه لا يذوب في الماء.

وتعد طبقــة الماء فى هذه التجربة عمثلة للغشاء شــبه المنقذ، وقد وجد فعلا أن حديدو ســيانيد النحاس يمتص الماء من محلول السكر فى الماء تاركا جزيئات السكر فى للحلول.



#### ٣. نظرية البخار Vapour Theory:

عند إذابة مذاب في سائل ما فإن سطح المحلول يمثل غشاء شبه منفذ بالنسبة لجزيئات المذاب، وقد فسر عمل الغشاء شبه المنفذ باعتبار أن جزيئات البخار هي التي تمر من خلال الغشاء، ونظرا لأن الضغط البخارى للسائل النقى أو المذيب أعلى دائما من الضغط البخارى للمحلول، فإن عملية التقطير أو مرور البخار سوف تكون دائما من المذيب إلى المحلول.

ولا تصلح هذه النظريات لتفسير عمل الأغشية شبه المنفذة تفسيرا كافيا.

## قوانين الضفط الأسموزي:

 ١ ـ تين من كثير من التجارب العملية أن الضغط الأسمورى يتناسب تناسبا طرديا مع تركيز المحلول، فبإذا كانت Π قمل الضغط الاسمورى و C قمثل تركيز المحلول، فإنه عند ثبات درجة الحرارة:

$$\frac{\Pi}{C} = \hat{\Pi}$$
 if  $\Pi \propto C$ 

ويتناسب حجم المحلول مع التركيز تناسبا عكسيا.

$$V = \frac{1}{C}$$
 نابت  $T = \frac{1}{C}$  نابت  $T = \frac{1}{C}$  نابت  $T = \frac{1}{C}$  نابت  $T = \frac{1}{C}$ 

ويتضح من ذلك أن المحاليل المخففة تتبع قانونا ممـاثلا لقانون بويل في حالة الغاذات.

ل كذلك تبين من تجارب أخرى أن الضغط الأسموزى يتناسب تناسبا طرديا مع
 درجة الحرارة المطلقة.

$$\Pi \propto \frac{1}{V}$$
,  $\Pi V = \pi T$  ...  $\Pi V = \pi T$ 

وهي المحادلة التي تشبه المحادلة العامة للغازات، وحتى الشابت R = ١٣٠٠ . لتر ـ جو \_ درجة - ١ \_ مول - ١

$$\Pi V = \frac{W}{M}RT$$

حيث W هي وزن المذاب بالجرامات، M هي وزنه الجزيئي.

٣ - تبين أيضا أن المحاليل ذات التركيز الجزيشى المتماثل، لها نفس الضغط
 الاسموزى عند ثبوت درجة الحرارة. ويعنى التركيز الجريئي هنا عدد
 الجرامات الجزيئية المستخدمة من كل مادة.

ويمكن صياغة هذا القــانون بطريقة أخرى بأن نقول أنه «عند ثبوت درجة الحرارة فإن المحاليل متساوية الحجوم التي لها نفس الضغط الأسمــوزى تحتوى على نفس العدد من الجزيئات».

119

ومثال ذلك أننا إذا أذبنا ٣٤٢ جراما من السكروز في حجم معين من الماء، وأذبنا ١٨٠ جراسا من الجلوكوز في نفس الحجم من الماء فيإننا سنجد أن الضغط الأسسوزى للمحلول الأول هو نفس الضيغط الأسموزى للمحلول الثاني؛ لأننا استخدمنا الأوزان الجزيئية للسكر في الحالتين، وأذبناهما في نفس الحجم من الماء.

ويلاحظ أن الصياغة السابقة لقانون الضغط الأسموزى تجعل هناك تشابها كبيرا مع قانون أفوجادرو للغازات، وقد دعا هذا العالم افانت هوف، "Van't Hoff" إلى القول بان الضغط الأسموزى لمحلول مخفف يساوى المضغط الناتج من نفس عدد جزيئات المذاب إذا وجدت على هيئة غاز يشغل نفس حجم للحلول، وبهذا فإن جزيئات المذاب يمكن أن تسلك مسلك جزيئات غاز مثالى، وأن المذيب يمثل الوعاء الذى يشغله هذا العاز.

وهذا التسابه بين الفازات وبين المحاليل للخففة أدى إلى افتراض أن السضغط الاسموزى ينتج في الحقيقة من اصطدام جزيئات المذاب بسطح الغشاء شبه المنفذ. ويمكن تمثيل ذلك بأسطوانة تحتوى على محلول مذاب في مذيب، ومذيب وحدة، ويفصلهما غشاء شبه منفذ متحرك. وينتج عن الاصطدام المتواصل لجزيئات المذاب بسطح الغشاء شبه المنفذ، أن يتحرك الغشاء إلى أعلى، وتمر منه بعض جزيئات المذيب إلى أسفل كما في الشكل (٦- ٤):



ويمكن القول أن الضغط الاسمورى ينشأ من عدم تساوى عدد الجزيئات الخاصة بالمذيب التى يمكن أن تمر فى الاتجاهين خسلال الفشاء، ففى للذيب النقى تتساوى أعداد الجزيئات التى تمر فى الغشاء، أما فى حسالة المحلول فإن جزيئات المذاب التى توجد أمام سطح الغشاء تقلل من عدد الجزيئات التى تمر إلى طبقة المذيب، وبذلك يمر المذيب النقى فى اتجاه المحلول بنسبة أكبر وينشأ عن ذلك الضغط الأسموزى.

ويمكن تعيين الضغط الأسموزى من القانون الثالث سابق الذكر، الذى ينص على أن المحاليل ذات التركيـز الجزيئى المتماثل لها نفس الضغط الأسـموزى عند ثبوت درجة الحرارة. ويمكن بيان ذلك بالمثال التالى:

مثال (١):

إذا كان لدينا محلول من الجلوكوز تركيزه ٣٪، وكانت درجة حرارة المحلول ١٥ سلزيوس، والوزن الجزيئي للجلوكوز ١٨٠ . احسب الضغط الأسموزي لهذا المحلول.

الحل: نظرا لأن الوزن الجزيئى للجلوكوز وهو ١٨٠، عندما يذاب في ٢٢,٤ لتر من الماء يكون ضغطه الأسموزى عند درجة الصفر مـــاويا الضغط الجوى (١ جو).

حيث إن ١٨٠جم جلوكوز عند ٢٧٣ مطلقة في ٢٢,٤ لتر ضغطه الأسموزي ١جو

٣ جم جلوكوز عند ٢٧٣ مطلقة في ١,٠ لتر ضغطه الأسموزى

$$\frac{\Upsilon\Upsilon, \xi \times \Upsilon}{\cdot \cdot \cdot \cdot \times \cdot \wedge \cdot} =$$

وعند درجة حرارة ٢٧٣ + ١٥ = ٢٨٨ يصبح ضغطه البخاري

ور ۳,۹ = 
$$\frac{\gamma \times \lambda, \gamma, \xi \times \gamma}{\gamma \vee \gamma, \chi \times \gamma, \chi \times \gamma}$$

ويمكن حل هذا المثال مباشرة من القانون

PV = nRT

$$P = \frac{n RT}{V}$$
 حيث

$$\Psi, \Lambda = \frac{\Upsilon \Lambda \Lambda \times \cdot \cdot \cdot \Lambda \Upsilon}{\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot} \times \frac{\Psi}{\Lambda \Lambda} = P :$$

## تعيين الوزن الجزيئي للمذاب بتعيين الانخفاض في الضفط البخاري للمحلول:

سبق أن بـينا عند الكتابة عن للحلول الشالى أن هناك علاقـة بين تركيــز المحلول وضغطه البخارى يعبر عنها بقانون راؤلت كما فى العلاقة التالية:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = X_2$$

وفى حالة المحاليل المخففة يمكن إهمال  $\mathbf{n}_2$  بالنسبة إلى  $\mathbf{n}_1$  وبهذا تصبح هذه العلاقة كما يلى:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_2}{n_1}$$

111

وإذا أذبنا  $W_2$  جرام من مذاب ما، وزنه الجزيئى  $M_1$ ، فى  $W_1$  جرام من مذيب وزنه الجزيئى  $M_1$  فإن

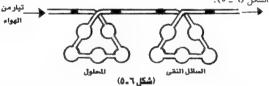
$$n_2 = rac{W_2}{M_2}$$
 عدد الجرامات الجزيئية من المذاب  $n_1 = rac{W_1}{M_1}$  وعدد الجرامات الجزيئية من المذيب  $rac{P_0 - P}{P_0} = rac{W_2 / M_2}{W_1 / M_1} = rac{W_2 \times rac{M_1}{W_1}}{W_1}$ 

ويتـضح من هذه العـلاقة أنه عند اسـتـخدام أوزان مـعلومـة من كل من المذاب والمذيب، بمكن تعين الوزن الجزيشي للمذاب بقياس الضغط البخاري للمحلول.

## قياس الضغط البخاري للمحلول:

سبق أن بينا إحدى طرق قياس الضغط البخارى لـلسائل باسـتخدام أنبـوبتى بارومتر، وضع السائل في إحداهما، ثم يقاس الفرق في ارتفاع الزئبق في كل منهما.

ويمكن استخدام طريقة أوسستوالد Ostwald لقياس الفسفط البخارى، ويتكون الجهاز المستخدم فى هذه الطريقة من مجموعة من الأنابيب ذات الانتفاخات كما فى الشكل (٦ ـ ٥):



ويوضع فى الأنبوبة الأولى المحلول، على حين يوضع السائل النقى فى الأنبوبة الشانية، ثم يمرر تيمار بطىء جـدا من الهواء الجـاف فى المحلول ثم فى السائل النقى. وعندما يمر الهواء فى مجموعة المحلول، يتشبع ببخار المـذيب عند ضغطه البخارى P. وعند مرور الهواء فى مجموعة السائل النقى فإنه يتشبع بالضغط البخارى للمائل النقى محكة افيان نقص الوزن فى المجموعة الأولى يتناسب مع P، ونقص الوزن فى المجموعة الثانية يتناسب مع P، ونقص الوزن فى المجموعة الثانية يتناسب مع P، ونقص الوزن فى

فإذا كانت W هي نقص الوزن في مجموعة للحلول، و W هي النقص في وزن مجموعة السائل النقي فإن:

$$\frac{\mathbf{W_1}}{\mathbf{W}} = \frac{\mathbf{P_0} - \mathbf{P}}{\mathbf{P_0}}$$

وحيث إن P تساوى Po تقريبا.

$$\frac{W_1}{W} = \frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} .$$

مثال (٢):

عند إمرار تيار من الهواء في مجموعة من الأنابيب تحتوى على ١٠٪ من محلول مادة ما في الماء، ثم أمـر تيار الهواء في مجـموعة أخرى بها مـا، نقى، كان النقص في وزن أنابيب المجمـوعة الاولى ٢٠٣٠، ١ جرام وكان النقص في وزن أنابيب المجـموعة الثانية ٢١٠، ٠ جرام. احسب الوزن الجزيئي للمادة.

# ارتفاع درجات غليان المحاليل:

يغلى السائل عند وصول ضغطه البخارى إلى الضغط الجوى، ونظرا لأن الضغط البخارى لمحلول مادة فى سائل يقل عن الضغط السبخارى للسائل النقى، فإنه من المتوقع أن ترتفع درجات غليان المحاليل التى تتكون بإذابة مذاب غير متطاير فى مذيب ما.

177

وتبين المنحنيات التالية في شكل (٦ ـ ٦) التغير في الضغط البخاري للسائل النقى والمحاليل بتسغير درجة الحرارة، ويلاحظ أن السسائل النقى يغلى عند ٢٠]؛ لأن ضغطه البخاري عندها يصبح مساويا للضغط الجوي.



أما بالنسبة للمحلول أ، فإنه يجب رفع درجة الحرارة إلى T2 حتى يصبح ضغطه البخارى مساويا للضغط الجوى، ويحدث ذلك أيضا بالنسبة للمحلول ب، فهو لا يغلى إلا عند درجة حرارة أعلى هي T3.

ونظرا لأن الفرق في الضغط البخــارى بالنسبة للمحاليل للخففــة لا يكون كبيرا، فإنه يمكن اعتبار المنحنيات السابقة، وكأنها خطوط متوازية. وبذلك يصبح

$$\frac{AD}{AE} = \frac{AB}{AC}$$

وهو يعني أن الارتفاع في درجة الغليان يتناسب مع الضغط البخاري للمحلول.

وعند العــودة إلى قــانون راؤلت نجــد أن Po - P تمثل الانخــفــاض فى الفـــغط البخارى، وهو يتناسب مع الارتفاع فى درجة الحرارة Δ.

$$P_0$$
 -  $P \propto \Delta t$  أي أن

$$P_0 - P \propto k_1 \Delta t$$

وحيث إن Po وهي الضغط البخاري للسائل النقي ثابت

$$P_0 = k_2$$
 :

وبالتعويض في معادلة راؤلت

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

يمكن كتابتها على الوجه التالي:

$$\begin{split} \frac{k_1 \, \Delta t}{k_2} &= \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{W_2 \, / \, M_2}{W_1 \, / \, M_1 + W_2 \, / \, M_2} \\ & \quad \cdot \, \omega_1 \, W_1 \, ( \, \omega_1 \, M_1 + W_2 \, / \, M_2 ) \\ & \quad \cdot \, \omega_2 \, W_2 \, \omega_2 \\ & \quad \cdot \, \omega_2 \, W_1 \, ( \, \omega_1 \, M_1 + W_2 \, / \, M_2 ) \\ & \quad \cdot \, W_1 \, ( \, \omega_1 \, M_2 \, M_1 ) \\ & \quad \cdot \, W_1 \, ( \, \omega_1 \, M_2 \, M_1 ) \\ & \quad \Delta t = \frac{k_2}{k_1} \times \frac{W_2}{M_2} \times \frac{M_1}{W_1} \\ & \quad \Delta t = K \, \frac{W_2}{W_1} \times \frac{1}{M_2} \qquad \qquad \text{if} \\ & \quad K = \frac{k_2}{k_1} \times M_2 \qquad \qquad \omega_2 \end{split}$$

ويبدو من هذه العلاقة الأخيرة أن الارتفاع فى درجة الغليان يتناسب طرديا مع  $\frac{W_2}{W}$ تركيز المذاب  $\frac{W}{W}$  . ويتناسب تناسبا عكسيا مع الوزن الجزيشى للمذاب.

وعندما يصل وزن المذاب  $\mathbf{W}_2$  إلى وزنه الجزيئى  $\mathbf{M}_2$  ، واستخدام  $\mathbf{W}_1$  جرام من المذيب ( $\mathbf{W}_1$ )

$$\Delta t = \frac{K}{100}$$
فإن ثابت

وتعرف هذه القيمة باسم الارتفاع الجزيئي لدرجة الغليان أو ثابت غليان المذيب.

ومن الطبيعى أنه لا يمكن إذابة الوزن الجزيش لمادة ما فى ١٠٠ جرام من المذيب، وحتى لو أمكن ذلك فــإن ارتفاع درجة غليــان مثل هذا المحلول المركــز لن يكون مطابقا لثابت درجة الغليان؛ لأن قانون راؤلت ليس صحيحا بالنسبة للمحاليل المركزة.

يمثل الجدول التالي ثابت درجة الغليان لبعض المذيبات،

110

ثابت درجة الغليان	للنيب	ثابت درجة الغليان	للنيب
17,7	الكحول الإثيلى	0,17	, ili
۱۷	الأسيتون	٨	الكحول الإثيلي
77,57	الكلوروفورم	70,7	البنزين

$$\frac{K}{100}$$
 = ثابت ونظرا لأن

فإذا فرضنا أن الثابت هو K

$$\frac{K}{100} = K$$

$$K = 100 K$$

$$\Delta t = 100 \text{ K} \frac{W_2}{W_1 M_1} \qquad .$$

$$M_2 = \frac{100 \text{ KW}_2}{\text{W}_1 \cdot \Delta t}$$

وتستخدم هذه المعادلة الأخيرة في تعيين الوزن الجزيشي للمذاب بعد تعيين الارتفاع في درجة الغليان لمحلول معلوم التركيز.

مثال (٣):

عند إذابة ٥٩٢, ٠ جرام من مادة ما في ١٤,٨ جـرام من الماء كانت درجة غليان المحلول ٣٦, ١٠٠. أحسب الوزن الجزيئي للمادة المذابة إذا كان ثابت درجة الغليان لمائة جرام من الماء هو ٥,٢ م.

الحل: بتطبيق المعادلة

$$M_2 = \frac{100 \text{ KW}_2}{W_1 \cdot \Delta t}$$

## تعيين الارتفاع في درجة الغليان:



يوضع المذيب النقى في القارورة الخارجية، ويوضع قليل منه أيضا في الأنبوبة اللاخلية الموضحة بالشكل (٢-٦).

عند رفع درجة حرارة المذيب فى القارورة الخارجية إلى درجة الغليان، تمر أبخرة المذيب فى جزء المذيب الموجود بالأنبوبة الداخلية، والذى يغلى هو الآخر بعد قليل، وتعين درجة الغليان بواسطة الترمومتر.

يوقف التسخين بعــد ذلك، ثم يضاف وزن مـعلوم من المادة المراد تعيين وزنــها الجزيئي، إلى السائل في الأنبــوبة الداخلية، ثم تجرى عملية التســخين كما سبق، وتعين درجة الغليان الجديدة للمحلول.

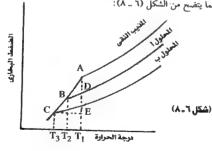
يرفع الترمسومتر من الأنبوية الداخلية، ويقرأ حجم ما بهما من المحلول (الأنبوبة مدرجة ومعايرة)، وبمسرفة كثافة للحلول أو كثافة المذيب عند درجة الغليان يمكن تعيين الوزن الجزيئي للمذاب.

الترمومــــتر المستخــــدم يعرف باسم ترمومـــر بكمان وسيأتى ذكــره عند الكتابة عن الانخفاض في درجة تجمد المحاليل.

## درجات تجمد المحاليل:

عند تجنمد منديب إلى مادة جامدة، يكون النضغط البخارى لكل من السائل والصلب في حالة انزان ومتساويين في المقدار.

ويتناسب الانخفاض في درجة تجمــد محلول من مادة غــير متطايرة، مع تركــيز المذاب كما يتضح من الشكل (٦ ـ ٨):



وتمثل النقط C،B ،A نقط التجمد للمذيب النقى، وللمحلول أ وللمحلول ب على الترتيب. وكما فى حالة منحنى الضغط البخارى ودرجات الغليان، يمكن اعمتبار هذه المنحنيات على أنها خطوط متوازية عند استخدام محاليل مخففة، وعلى ذلك فإن:

$$\frac{AD}{AE} = \frac{AB}{AC} = \frac{T_1 - T_2}{T_1 - T_3}$$

وهذا يعنى أن الانخفاض فى الضغط البخارى يتناسب مع الانخفاض فى درجة التجمـد، كذلك فإن الانخفـاض فى درجة التجمد يتناسب مع تـركيز المحلول. وعلى ـ ذلك فإن إذابة واحد جرام جـزىء من أية مادة فى وزن ثابت من المذيب يؤدى إلى نفس الانخفاض فى درجة تجمد للحلول، أى يؤدى إلى قيمة ثابتة.

وعند استخدام ١٠٠ جرام من المذيب يطلق على هذه القيمة الشانية اسم ثابت الانخفاض الجزيثى في نقطة التجمد، وعِثل الجدول التالى قيم هذا الثابت بالنسبة لبعض المذيات.

ثابت درجة التجمد	المنيب	تابت درجة التجمد	المنيب
01,	البنزين	- F, A/	ille
74,+-	النترو بنزين	74,	حمض الخليك

وتستخدم في هذه الحالة أيضا المعادلة:

$$M_2 = \frac{100 \text{ KW}_2}{\text{W}}$$

ويمكن استخدامها في تعيين الوزن الجزيئي للمذاب كما في المثال التالي:

مثال (٤):

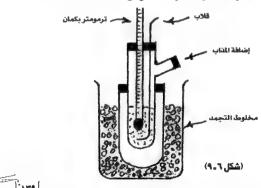
الحل: بتطبيق المعادلة السابقة

#### تعيين الانخفاض في درجة التجمد،

كان العالم «بكمان» "Beckmann" هو أول من استحدث طريـقة لتـعـين الانخفاض فى درجة تجمد المحاليل، واستخـدم لهذا الغرض ترمومترا خاصا عرف باسم ترمومتر بكمان، وهو يصلح لقياس فروق صغيرة فى درجة الحرارة.

ويتكون الجهاز المستخدم شكل (٦ - ٩) من أنبوبة متوسطة القطر، لها فتحة جانبية ويوضع بها المذيب ويغمر فيه الترمومتر. ويحيط بهذه الأنبوبة أنبوبة أخرى أوسع منها تعمل كمقميص من الهواء، حول الأنبوية الداخلية، والغرض منها منع التغيرات السريعة في درجة الحرارة. ويحيط بهذه الأنبوبة الخارجية مخلوط التجمد.

ويتم أولا وزن كمية من المذيب، ثم توضع فى الأنبوبة الداخلية وتقلب بقلاب خاص؛ حتى يتجمد وتسجل قراءة الترمومـتر. تضاف بعد ذلك كمية معلومة الوزن من المذاب ويقلب المحلول حتى تمام اللويان، ثم تقاس درجة التجمد الجديدة بقراءة ترمومتر بكمان. والفرق بين القراءتين هو الانخفاض فى درجة التجمد.



#### التغير الشاذ في درجات الغليان ودرجات التجمد،

تين من التجارب أن محاليل الأحماض والقنواعد وأملاحها لها قيم ارتفاع فى درجات غليان محاليلها، أو قيم الانخفاض فى درجات تجمد محاليلها أكبر بكثير من المركبات العضوية التى تقامن قيمها السابقة عند نفس التركيز.

ويبدو ذلك بوضوح عند مقارنة درجة انخفاض تجمد ١٠٠ جرام من الماء بالنسبة لواحد جرام جزىء من المادة العضوية، مع غيرها من الأحماض القوية.

Ealti	ثابت الانخفاض الجزيئى
الكحول المثيلي	17, 87
الكحول الإثيلي	1,,1
حمض الهدروكلوريك	74,1
حمض النتريك	Y0,A

ويتــضح من ذلك أن الانخفــاض الجزيئى بالنســبة للحــمضين يصل إلى ضــعف الانخفاض الجزيئى فى حالة الكحولات على وجه التقريب.

وقــد سبق لنا أن بيَّـنا أن الضغط الأســمــوزى يمكن حســابه من المعــادلة العامــة للغاوات:

#### PV = n RT

ولكن تبين أن هذه المعادلة لا تصلح للتطبيق في حالة محاليل الأحسماض القوية مثل الأحماض السابقة.

وقد أضاف العمالم افسانت هوف» "Van't Hoff" معاملا خاصما إلى هذه المعادلة؛ حتى تـصلح للتطبيق على محاليل الإلكتـروليتات، وعرف باسم مـعامل فانت هوف "i" ، وبذلك تصبح المعادلة:

قد وجد أن معامل فانت هوف يساوى أيضا النسبة بين الانخفاض الشاذ فى درجة التجمد وبين الانخفاض العادى لها، وكذلك النسبة بين الارتفاع الشاذ فى درجة الغليان والارتفاع العادى لها. ومن الواضح أن قيمة "i" في الحالة المثالية تســاوى الوحدة، وعندما تختلف عن ذلك تكون نتيجة لبعض القيم الشاذة السابقة.

وعند مقارنة هذه المعادلة بالمعادلة العامة للغازات، نجد أن هناك تشابها واضحا:

## $\Pi V = i n RT \cdot PV = n RT$

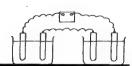
ويعنى هذا أن المعامل "i" له علاقـة بعدد الجرامات الجـزيئية فى المحلول، كـما سنرى عند دراسة نظرية أرهينيوس والكيمياء الكهربائية.



# الباب السابع

# الكيمياء الحرارية

# Thermochemistry



يختص هذا الفـرع من فروع الكيــمياء بدراســة كميــات الحرارة المصاحــة لحدوث التفاعلات الكيميائية، والتي قد تمتص أو تنطلق في أثناء التفاعل.

والتفاعلات الكيميائية نوعان، فهي إما تفاعلات طاردة للحرارة "Endothermic". وإذا اعتبرنا "Exothermic"، وإذا اعتبرنا أن حساب كمية الحرارة المصاحبة للتفاعل يتم بحساب الفرق بين حاصل جمع طاقة المواد الناتجة من التشاعل، وين حاصل جمع طاقة المواد الداخلة في التفاعل، قإن التفاعلات التي تكون طاقة المواد الناتجة منها أقل من طاقة المواد الداخلة فيها، تكون من النوع الطارد للحرارة.

أما إذا كـانت طاقة المواد الناتجـة فى التفاعل أعلى من طــاقة المواد الداخلة فيه، فإن التفاعل يكون من النوع الماص لــلحرارة لتعويض الفرق بين المواد الناتجة والمواد المتفاعلة.

وإذا رمزنا لحرارة التفاعل بالرمز ΔΗ، فإنها تكون سالبة الإشارة (ΔΗ -) في حالة التفاعلات الطاردة للحرارة، وموجبة الإشارة (ΔΗ +) في حالة التفاعلات الماصة للحرارة.

ويعبر دائما عن كمية الحرارة بالبجول "Joule" أو بالسعر "Calorie"، أو بمضاعفات كل منهما، وقد يعبر عنها بالكيلو چول، أو بالكيلو سعر. ولتحديد اتجاه الحرارة المصاحبة لأى تسفاعل كيميائى فإنه يلزم كستابة ما يسمى بمعادلات الكيمياء الحرارية، ويمكن توضيح ذلك بمعادلة احستراق الميثان، فعند احتراق جرام جزى، واحد (مول) من غاز الميثان احستراقا كاملا ينطلق فى هذا التفاعل ٢١٢,٨ كيلو سعر حرارى، وتوضح ذلك المعادلة التالية:

$$CH_4(g) + 2 O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2 H_2O(1) \Delta H = -890.4 KJ$$

والحرارة المنطلقة في هذا التفاعل  $\Delta H = -4$  AA . كيلو چول، أي أن التفاعل طارد للحرارة.

وإذا أخذنا مثالا آخر مثل احتراق غاز الهدروچين في جو مـن الاكسچين ليعطى مرة مـاء في صورته السائلة، ومـرة أخرى يعطي ماء في صـورته البخارية وذلك طبـقا للمعادلة التالية:

$$H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow H_2O(1)$$
  $\Delta H = -286 \text{ KJ}$   
 $H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow H_2O(g)$   $\Delta H = -242 \text{ KJ}$ 

نلاحظ أن هناك فرقا في كمية الحرارة المنطلقة في الحالتين قيمتها 25 كيلو چول، ونلاحظ أن الحرارة المنطلقة في التمفاعل الشاني الذي يتكون فيه بخار الماء، تقل عن الحرارة المنطلقة في التفاعل الأول الذي يتكون فيه الماء في حالته السائلة. ويعنى هذا أن الفارق في الحرارة بين التفاعلين وقدره 25 كيلو چول هي كمية الحرارة التي تلزم لتحويل واحد جرام جزيء من الماء في حالته السائلة إلى حالته البخارية.

$$H_2O(l)$$
  $\longrightarrow$   $H_2O(g)$   $\Delta H = 44 \text{ KJ}$ 

ويلاحظ أنه فى كل المعــادلات الخاصة بالكيــمياء الحراريــة، توضح حالة كل من المواد الداخلة فى التفاعل والناتجــة منه بحروف صغيرة بين قوسين، حــيث تعبر (g) عن الغاز، و(1) عن السائل، و(s) عن المادة الصلبة.

وعندما يكون التفاعل الكيميائي طاردا للحرارة، فإن التفاعل العكسي لنفس هذا التفاعل يكون تفاعله التفاعلة في تفاعله التفاعل يكون تفاعلا ماصا للحرارة، ويمتص نفس كمية الحرارة المنطلقة في تفاعله الطردي. ويمكن توضيح ذلك بتفاعل تفكك يوديد الهدروچين، وتفاعل تكوينه من عناصره كما بلم :: .

$$H_2(g) + \frac{1}{2} I_2(s)$$
  $\longrightarrow$   $HI(g)$   $\Delta H = +26.0 \text{ KJ}$   
 $HI(g)$   $\longrightarrow$   $H_2(g) + I_2(s)$   $\Delta H = -26.0 \text{ KJ}$ 

ويمكن تلخيص ما اصطلح عليه عند كتابة مـعادلات الكيمياء الحرارية على الوجه التالي:

 ١ ـ فى التفاعـ الات الطاردة للحرارة تكون (ΔΗ) سالبة، وفى التـ فاعلات الماصة للحرارة تكون (ΔΗ) موجمة.

- ٢ ـ تعتبر درجة الحرارة التي تقاس عندها التفاعلات هي ٢٥ سلزيوس عند ضغط
   واحد جو، ما لم ينص على غير ذلك.
- ٣ ـ توضح حالة كل مادة داخلة فى التفاعل أو تاتجة منه بكتابة الحروف g ، 1 ، 8
   ين قوسين بعــد كتابة رمز المادة، وهى تصف حــالة المادة هل هى غازية، أم
   سائلة، أم صلبة.
- ٤ ـ توضح الأرقام المكتوبة قبل رمز كل مادة عدد الجرامات الجنزيئية (عدد المولات) المستخدمة منها، وقد تكون هذه الأرقام أرقاما صحيحة أو تكون كسورا عشرية، وفي حالة ضربها في أي معامل، يجب ضرب قيمة الحرارة الممتصة أو المتطلقة في التفاعل في نفس هذا المعامل.
- عند كتابة معادلة التفاعل بصورة عكسية، فإن إشارة كمية الحرارة ΔΗ تتغير
   ولا تنفير قسمتها.

ويمكن تطبيق الأسلوب المستخدم فى الحسابات الكمية "Stoichiometry"، فى الكيمياء الحرارية، ويتضح ذلك من المثال التالى:

مثال (١):

إذا كانت معادلة الكيمياء الحرارية بين الألومنيوم وأكسيد الحديد هي:

2 Al (s) + Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub> (s) 
$$\longrightarrow$$
 2 Fe (s) + Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> (g)  $\Delta$ H = - 848 KJ

احسب كمية الحرارة المنطلقة عند تفاعل ٣٦ جــراما من الألومنيوم مع كمية وفيرة من أكسيد الحديد.

الحل: يتضح من معادلة الكيمياء الحرارية السابقة أن تـفاعل ٢ جرام جزىء من الألومنيوم مم أكسيد الحديد يؤدى إلى إطلاق ٨٤٨ كيلو جول.

وحيث إن الوزن الذرى للألومنيوم هو ٢٧

.. ٥٤ جراما من الألومنيوم تطلق ٨٤٨ كيلو چول.

وعلى ذلك فإن ٣٦ جراما من الألومنيوم تطلق كمية الحرارة التالية:

$$\Delta H = \frac{\Lambda \times \Lambda \times \Psi}{\Omega} = -0.00$$
 کیلو چول.

180

# تعيين كمية الحرارة الماحبة للتفاعلات الكيميائية،

إن قياس كعيـة الحرارة المصاحبة لأى تفاعل كيمـيائى يتطلب التعرف على بعض التعـريفات المستـخدمة فى هذه القـياسات والحـسابات، مثل الحـرارة النوعية، والسـعة الحرارية، والمسعر، والسعر، والجول، ودرجة الحرارة.

#### الحرارة النوعية ( Specific Heat (Č

هى كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة واحد جرام من المادة درجة حرارة -واحدة مئوية (سازيوس).

#### السعة الحرارية (Heat Capacity (C)

هى كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كتلة من مادة ما درجة حرارة واحدة مشوية، ووحداتها هى إما مسعر لكل درجمة، وإما چول لكل درجمة حرارة "J/C. ويتضح من هذا التصريف أن هناك صلة أو علاقة بين السعة الحرارية، والحرارة النوعية كما يلى:

السعة الحرارية = الحرارة النوعية × الكتلة

 $m \times \tilde{C} = C$ 

#### السعر الحراري (Calorie (Cal)،

هو كمسية الحرارة اللازمــة لرفع درجة حــرارة واحد جرام من الماء درجــة حرارة واحدة شوية ما بين ١٤٫٥ إلى ١٥٫٥م.

ويمكن إيجاد علاقة بين السعر الحرارى (Cal)، والجول (J)، بالعلاقة الرياضية النالة:

#### 1 Cal = 4.184 J

ويمكن حساب كميـة الحرارة الممتصة (p) عند ارتفاع درجة حــرارة كتلة من مادة ما، بين درجة حرارة ابتدائية t1، ودرجة حرارة نهائية t2، وذلك باستخدام معادلة السعة الحرارية السابقة باعتبار أن:

كمية الحرارة المنصة q = السعة الحرارية  $\times$  X الارتفاع في درجة الحرارة ( $t_2$  -  $t_1$ ) × m ×  $\bar{C}$  = q أي أن

وهذه المعادلة الأخيرة هي الأساس الذي بنيت عليه فكرة قيباس كمية الحرارة المتصة أو المنطلقة من التفاعلات الكيمسيائية، وذلك باستخدام جهاز خاص يعرف باسم المسعر "Calorimeter".

ويتكون المسعر من إناء خسارجي معزول عزلا حراريا جيدا لمنسع انتقال الحرارة من وإلى الإناء، ويوضع في هذا الإناء الخارجي كتلة معلوسة الوزن من الماء، ويحيط هذا الماء بوعاء داخلي يجرى فيه التفاعل المراد قياس كمية حرارته.

#### حرارة التفاعل Heat of Reaction $\Delta H$

هى كمية الحرارة مقدرة بالسحر أو بالجول التى تمتص أو تنطلق عند تفاعل عدد من الجرامات الجزيئية من عدة مواد معا تفاعل تاما، وذلك كما في معادلة تفاعل الالومنيـوم مع أكسـيد الحديد التي سبق ذكـرها، وتكون (ΔH -) في التفاعل الطارد للحرارة، و(ΔH + ) في التفاعل الماص للحرارة.

# العوامل المؤثرة على حرارة أى تفاعل

١ ـ تغير الحجم أو تغير الضغط، ومعنى ثبات الحجم في أثناء التفاعل أنه لا يحدث شغل من الجو الخارجي أو ضده، وجرى العرف على أنه إذا حدث التفاعل عند حجم ثابت تسمى حرارة التفاعل (ΔΕ)، أما إذا حدث عند ضغط ثابت فتسمى حرارة التفاعل (ΔΗ). وهناك علاقة تربط بين ΔΗ ، ΔΕ

### $\Delta H = \Delta E + P \Delta V$

حيث P تمثل الضغط، و  $\Delta V$  تمثل التغير في الحجم، وفي حالة الغازات  $\Delta H = \Delta E + \Delta n$  RT

حيث Δn هى التغير فى عدد الجــرمات الجزيشية للغازات الداخلة فى التــفاعل والناتجة منه، وR هى الثابت العام للغازات، وT هى درجة الحرارة المطلقة.

يمكن أخذ التغير في الحجم في الاعتبار في حالة الغازات فسقط؛ لأن التغير في حجم السوائل والجوامد لا يذكر ويمكن إهماله.

٢ ـ الحالة الطبيعية للسعواد المتفاعلة والمواد الناتجة في الشفاعل؛ لأن التغيرات الطبيعية من مادة جاملة إلى سائل، أو من سائل إلى بخار أو عكس ذلك تتطلب إمدادها بالحرارة، أو قد يصحبها انطلاق قدر من الحرارة كما في حالة الانصهار أو النجر أو الذوبان.

ويتضح ذلك بجلاء من المحادلة الخاصة باتحاد الهدروچين بالاكسمچين، وكلاهما في الحالة الغازية، والتي سبق ذكرها في مقدمة هذا الباب، والتي يتكون منهما إما ماء في الحالة الغازية، حيث AH في الحالة الأولى أعلى في قيمتها منها في الحالة الثانية؛ لأنها تنضمن الحرارة الكامنة لتكثيف البخار إلى سائل.

ويمكن توضيح تأثير الحالة الطبيعية للمواد الداخلة فى التفاعل على حرارة التفاعل بمثال آخر بمثل اتحاد الكربون وهو فى صورة الماس بالاكسچين، أو اتحاده وهو فى صورة الفحم (كربون غير متبلور) لتكوين غاز ثانى أكسيد الكربون.

C (diamond) + 
$$O_2$$
 (g)  $O_2$  (g)  $O_2$  (g)  $O_3$   $O_4$  = - 352.9 KJ  $O_2$  (g)  $O_4$  = - 408.8 KJ  $O_2$  (g)  $O_4$  = - 408.8 KJ

وهذا الفرق فى حرارة التفاعل فى الحسالتين يعبر عن كمية الحرارة التى تلزم لتحويل واحد جرام جزىء من الكربون من الحالة الماسية المتبلورة، إلى الحالة غمير البلورية.

 " تأثير حبرارة اللوبان على حرارة التفاعل، فقد تحدث تغيرات حرارية عند إذابة مذاب فى مذيب ما، وعندما يحدث التفاعل بين المواد فى المحاليل، فإنه يجب أخذ هذا العامل فى الاعتبار.

وحرارة الذوبان هي كمية الحرارة الممتصة أو المنطلقة عند ذوبان واحد جرام جزى، من المذاب في كمية وفيرة من المذيب (الماء) بحيث لا يحدث أي تغير في حرارة المحلول عند تخفيفه. ومشال ذلك أن حرارة ذوبان كلوريد البوتاسيــوم هي ١٨,٣٥ كيلو چول لكل مول، وحرارة ذوبان كبريتات المغنســوم هي – ٨٥,٦ كيلو چول لكل مول.

ومن الواضح أن حرارة ذوبان كلوريد البوتاسيــوم موجبة، أى أنه يذوب فى الماء مع امتــصاص حرارة، علــى حين أن حرارة ذوبان كبــريتات المغنــــيوم صالبــة، أى أنها تذوب فى الماء مع إطلاق حرارة.

ويمكن مـلاحظة ذلك عمليـا، فإن ذوبان كلوريد البـوتاسيــوم في الماء يؤدي إلى برودة المحلول التي يمكن الشعــور بها، بينما يكون الشعور بارتفــاع درجة حرارة المحلول عند ذوبان كبريتات المغنسيوم في الماء.

٤ - درجة الحرارة، والمقبصود هنا هو درجة الحرارة التى يتم عندها إجراء التفاعل، حيث وجد أن حرارة التفاعل، حيث وجد أن حرارة التفاعل تعتمد على درجة الحرارة السائدة، وإن هذا يعنى أنه وقد اصطلح على أنه عند عدم ذكر درجة الحرارة السائدة، فإن هذا يعنى أنه تم إجراء التفاعل عند درجة حرارة الغرقة.

# الأنواع الختلفة لحرارة التفاعل،

تعتبر حرارة التفاعل ΔH كلمة عامة لا تحدد نوع التفاعل الذى يحدث بين المواد، ونظرا لتعدد أنواع التفاعلات، فإنه يمكن تحديد نوع حرارة التفاعل تبعا لنوع كل تفاعل، ومثال ذلك:

#### حرارة الذوبان:

وسبق ذكرها ويعبر عنها بالرمز AH<sub>S</sub>.

# حرارة التكوين (ΔΗ<sub>f</sub>) Heat of Formation):

وهي كمية الحرارة المتصـة أو المنطلقة عند تكوين واحد جرام جزى. من المركب من عناصره الاولية، ويعبر عنها بالرمز ΔHF.

ومثال ذلك حرارة تكوين ثانى أكــــيد النتروچين (NO2(g هى الحرارة الممتصة عند تكوين واحد جــرام جزىء منه من عناصره الأصلية وهى غـــاز النتروچين (N2(g، وغاز الاكـــچين (O2(g، ويعبر عن ذلك بالمعادلة التالية:

$$N_2(g) + O_2(g)$$
 NO<sub>2</sub>(g)  $\Delta H_f = +33.90 \text{ KJ}$ 

أما حرارة تكوين كلوريد الفضة، فهى الحرارة التى تنطلق عند تكوين واحد جرام جزىء منه من عناصره الأولية، وهى فلز الفضة (Ag(s، وغاز الكلور (Cl<sub>2</sub>(g)، ويعبر عنها بالمعادلة التالية:

Ag (s) + 
$$1/2$$
 Cl<sub>2</sub> (g) — Ag Cl (s)  $\Delta H_f = -127.02$  KJ

#### مرارة التعادل Heat of Neutralization) عدارة التعادل

وهی کمیــــة الحرارة المنطلقة عند تعادل واحد جرام جــزیء من الحمض مع واحد جرام جزیء من القاعدة فی المحالیل للخففة، ویعبر عنها بالرمز ΔH<sub>n</sub>.

ويلاحظ أن حرارة تعادل كل الاحماض القوية مع القواعد القوية هي (- 07,2) كيلو چول لكل مول، وهي لا تعتمد على نوع الحمض أو القاعدة المستخدمة في عملية التعادل، وقد تم تفسير ذلك على أن التفاعل الحقيقي في عملية التعادل هو بين أيونات الهدروچين وأيونات الهدروكسيل لتكوين الماء.

$$H^{+}$$
 aq +  $OH^{-}$  aq  $\longrightarrow$   $H_{2}O(1)$   $\Delta H_{n} = -57.40 \text{ KJ}$ 

أما حرارة التعادل بين الأحماض مختلفة القوة وبين القواعد ممختلفة الفوة فهي تختلف من حالة إلى أخرى.

### مرارة الاحتراق Heat of Combustion حرارة الاحتراق

هي كمية الحرارة الناتجة عند احتراق (تأكسد) واحد جرام جزى، من المادة احتراقا كاملا مثل احتىراق المغنسيوم وتحوله كله إلى أكسيد، أو احتىراق المادة العضوية وتحولها إلى ثانى أكسيد الكربون والماء.

# حرارة تكوين أو كسر الرابطة Bond Energy):

هى كمية الحرارة المنطلقة عند تكوين الرابطة، أو كمسية الحرارة الممتصة عند كسر الرابطة فى واحد جرام جزىء من المركب المراد تعيين حرارة تكوين أو كسر رابطة فيه.

ومشال ذلك أن كسية الحرارة المنطلقة عند تكوين ٢ جرام جنزى، من كلوريد الهدروجين HCl أكبر بنحو ١٩٣٩ كيلو چول من كمسية الحرارة المعتصة في تكسير واحمد جرام جنزى، من الكلور (H - H)، وفيما يلى معادلات تكسير كل من الهدروجين والكلور:

$$H_2(g)$$
  $\longrightarrow$  2 H (g)  $\Delta H = 434.72 \text{ KJ}$   
 $Cl_2(g)$   $\longrightarrow$  2 Cl (g)  $\Delta H = 242.44 \text{ KJ}$ 

وبجمع هاتين المعادلتين يتضح أن حاصل جمع حرارتى تكسير الرابطة فى كل من الهدروچين والكلور هو ٦٧,١٦ كيلو چول.

#### طرق حساب حرارة التفاعل:

هناك بعض القواعد الخاصة بحساب حرارة التفاعل يمكن تلخيصها فيما يلى: أولا: تتناسب حرارة التفاعل ΔH تناسبا طرديا مع كمية المادة الداخلة فى التفاعل أو الناتجة منه. ويمكن توضيح ذلك بتـفاعل الألومنيوم مع أكــــيـد الحديديك.

2Al (s) + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s) 
$$\longrightarrow$$
 2 Fe (s) + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s)  $\Delta$ H = -848 KJ

ويمكن حساب كمية الحرارة المنطلقة عند تفاعل ٧٢ جرام من الألومنيوم مع وفرة من أكسيد الحديديك كما يلم :

بما أن ΔH = - ٨٤٨ كيلو چول لعدد ٢ مول ألومنيوم.

· الحرارة المنطلقة عند تفاعل ٧٢ جرام من الألومنيوم هي:

. کیلوچول = 
$$- \frac{1 \, \text{Agb}}{1 \, \text{Ne}} = \frac{\Lambda \, \text{Ab}}{1 \, \text{Ab}} = \frac{\Lambda \, \text{Ab}}{1 \, \text{Ab}} = \frac{\Lambda \, \text{Ab}}{1 \, \text{Ab}} = \frac{\Lambda \, \text{Ab}}{1 \, \text{Ab}}$$
 کیلو چول.

ثانيا: حرارة التفاعل الطردى تساوى حرارة التفساعل المكسى في قيمتها، ولكنها تخالفهما في الإشارة، ومثال ذلك كل من حرارة تكوين النشادر، وحرارة انحلالها إلى عناصرها.

$$\frac{1}{2} N_2(g) + \frac{3}{2} H_2(g)$$
  $\longrightarrow$   $NH_3(g)$   $\Delta H = -46 \text{ KJ}$   
 $NH_3(g)$   $\longrightarrow$   $\frac{1}{2} N_2(g) + \frac{3}{2} H_2(g)$   $\Delta H = +46 \text{ KJ}$ 

ثالثا: حرارة التفاعل لمركب ما تساوى حاصل جمع حرارة التكوين للمواد الناتجة مطروحا منه حاصل جمع حرارة التكوين للمواد الداخلة في التفاعل.

$$\Delta H = \sum \Delta H_f \text{ (Products)} - \sum \Delta H_f \text{ (Reactants)}$$

وغالبا ما تستخدم هذه الطريقة لتعيين حرارة التفاعل عند الظروف القياسية، أى فى درجة حرارة ٢٥ وتحت ضغط واحد جو، وفى هذه الحالة يرمز لحرارة التفاعل بالرمز (ΔΗ٬)، ولحرارة التكوين بالرمـز (ΔΗ٬) دليــلا على حـــــابهـا تحت هذه الظروف القياسية.

ويوضح الجــدول التالى حــرارة التكوين (بالكيلو چول لكل مــول) تحت الظروف القياسية لكثير من المركبات:

ΔHf°	المركب	ΔH <sub>f</sub> °	المركب
917,6-	CF <sub>4</sub> (g)	177, -	Ag Cl (s)
۷٤ ,۸٥ –	CH <sub>4</sub> (g)	1774,A-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)
YY1,V+	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	1414	Ba CO <sub>3</sub> (s)
+ ۲۰,۲۰	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	۰۸۸,۱ –	BaO (s)
A£,7A -	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	14.1,4-	Ca CO <sub>3</sub> (s)
177,•-	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	-0,075	CaO(s)
YA,•-	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> (g)	- ۲,۲۸۶	Ca (OH) <sub>2</sub> (s)
Y•1,Y-	CH <sub>3</sub> OH (g)	0.5'4-	Ca <sub>3</sub> P <sub>2</sub> (s)
147,4-	HNO <sub>3</sub> (1)	- F, AYY	CH <sub>3</sub> OH (l)
Y£1 ,A -	H <sub>2</sub> O (g)	- 1,777	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (l)
YA0,9 -	H <sub>2</sub> O (l)	<b>797.0</b> -	CO <sub>2</sub> (g)
Y•,Y-	H <sub>2</sub> S (g)	+ 54, 44	CS <sub>2</sub> (l)
٦٠١,٨-	MgO (s)	A77,7 -	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)
٤١١,٠-	NaCl (s)	77,77	HBr (g)
117,	NF <sub>3</sub> (g)	۹۲,۲۰ –	HCl (g)
٤٦,١٩ –	NH <sub>3</sub> (g)	+ ٥,٠٧١	HCN (g)
770,1-	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (s)	774,	HF (g)
***, A +	NO <sub>2</sub> (g)	174,+-	Hg Br <sub>2</sub> (s)
11.,0-	CO (g)	Yo,4+	HI (g)
L			L

ويناء على ما تقدم تصبح حرارة التفاعل عند الظروف القياسية  $\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ \left( \text{Products} \right) - \sum \Delta H_f^\circ \left( \text{Reactants} \right)$  ويمكن توضيح ذلك بالمثال التالى:

رياس توطيع دنت باس اسار مثال (۲):

احسب حرارة التفاعل القياسية "ΔΗ لتفاعل غاز الكلور مع النشادر طبقا للمعادلة التالية:

$$2 \text{ NH}_3 (g) + 3 \text{ Cl}_2 (g) \longrightarrow N_2 (g) + 6 \text{ HCl } (g)$$

إذا علمت أن حرارة التكوين السقياسية  $\Delta H_f^0$  للنشدادر - 3 (3 و 3 الكلوريد الهدروچين - 3 (3 كيلو چول لكل مول، مع ملاحظة أن قسيمة 3 4 لكل المعلاء هي لواحد جرام جزىء فقط، ويجب العناصر تساوى الصفر، وأن قيم 3 المعلاء هي لواحد جرام جزىء فقط، ويجب ضرب هذه القيمة في عدد المولات المبينة في المعادلة الحرارية.

وبتطبيق المعادلة السابقة فإن

ما كلمواد المتفاعلة  $\Delta H_f^\circ$  للمواد الناتجة - حاصل جمع  $\Delta H_f^\circ$  للمواد المتفاعلة  $\Delta H_f^\circ$ 

$$NH_3$$
 لعدد ۲ مول  $\Delta H_{\mathbf{f}^{\circ}}$  –  $HCl$  لعدد ۲ مول  $\Delta H_{\mathbf{f}^{\circ}}$  =

= - ٤٦١,٤٢ كيلو جول

رابعا: تطبيق قانون هيس Hess's Law

ينص قانون هيس على ما يلي:

عند ثبات الضغط ودرجة الحرارة، فإن حرارة التفاعل لأى تضاعل
 كيميائي تمثل مضدارا ثابتا، سواء تم هذا التضاعل في خطوة واحدة، أو في
 عدة خطوات

ويمكن توضيح هذا القانون إذا أخذنا هالا تكوين ثاني اكسيد الكربون (g) CO<sub>2</sub> (g) بطريقتين، يتم التنفاعل فيهما في خطوة واحدة باتحاد الكربون مع الاكسمچين، أو يتم التفاعل بينهما على خطوتين فيتكون أولا أول اكسيد الكربون (g) CO ، ثم يتحد أول أكسيد الكربون (g) CO ، ثم يتحد أول أكسيد الكربون مع مزيد من الأكسجين مكونا ثاني أكسيد الكربون، وفيما يلى المعادلات التي توضح حرارة التفاعل في كل من الطريقتين:

وبجمع ΔH في خطوتي المعادلة الثانيـة يتضح أن قيمتهــا معا هي ٣٩٣,٥ كيلو چول، وهي نفس قيمة ΔH في المعادلة الأولى التي تمت في خطوة واحدة.

والمثال التالي أكثر تعقيدا لتطبيق قانون هيس:

مثال (٣):

إذا أعطت المعادلات الكسائبة الحرارية التالية:

$$4 \text{ NH}_3 (g) + 3 \text{ O}_2 (g)$$
  $\longrightarrow$   $2 \text{ N}_2 (g) + 6 \text{ H}_2 \text{O} (l)$   $\Delta H = -1531 \text{ KJ}$   
 $\text{N}_2 \text{O} (g) + \text{H}_2 (g)$   $\longrightarrow$   $\text{N}_2 (g) + \text{H}_2 \text{O} (l)$   $\Delta H = -367.4 \text{ KJ}$ 

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$$
  $\longrightarrow$   $H_2O(l)$   $\Delta H = -285.9 \text{ KJ}$ 

الحل: باستخدام قواعد الكيمياء الحرارية وقانون هيس نحصل على ما يلى:

$$2 \text{ NH}_3 (g) + \frac{3}{2} O_2 (g) \longrightarrow N_2 (g) + 3 \text{ H}_2 O(1) \qquad \Delta H = -765.5 \text{ KJ}$$

3 N<sub>2</sub>O (g) + 3 H<sub>2</sub> (g) 
$$\longrightarrow$$
 3 N<sub>2</sub> (g) + 3 H<sub>2</sub>O (l)  $\Delta H = -1102.2 \text{ KJ}$   
3 H<sub>2</sub>O (l)  $\longrightarrow$  3 H<sub>2</sub> (g) +  $\frac{3}{2}$ O<sub>2</sub> (g)  $\Delta H = +857.7 \text{ KJ}$ 

وبجمع المعادلات الثلاث الأخيرة ينتج:

$$2 \text{ NH}_3 (g) + 3 \text{ NO}_2 (g) \longrightarrow 4 \text{ N}_2 (g) + 3 \text{ H}_2 \text{O}$$
  $\Delta H = -1010.0 \text{ KJ}$ 

خامسا: باستخدام طاقة الروابط:

يمكن حساب حرارة التفاعل باستخدام طاقة الروابط. وقد سبق أن وضحنا أن لكل رابطة في أي مركب من المركبات طاقة خاصة بها، أي كمية حرارة تلزم لتكوينها وكمية حرارة تلزم لتكسيرها، وتعرف هذه الطاقة باسم طاقة تكوين الرابطة وطاقة كسر الرابطة على الترتيب. ويمكن تعريف طاقة كسر الرابطة بأنها الطاقة اللازمة لكسر الرابطة التى تصل بين ذرتين في جزىء ثنائى الذرات، ومشال ذلك أنه يلزم ٤٣٥ كيلو چول لكسر الرابطة بين ذرتى الهدروچين في جـزىء الهدروچين (H - H)، ويعبـر عنها بـالمعادلة الكيــميــائية الحرارية:

$$H - H (g) \longrightarrow 2 H (g) \Delta H = +435 KJ$$

$$H - Cl(g) \longrightarrow H(g) + Cl(g) \Delta H = +431 \text{ KJ}$$

وتعنى إشارة ΔH الموجية أن التفاعـل يمتص هذا القدر من الطاقة لكسر الرابطة، وعلى المكس من ذلك، فإن تكوين نفس هذه الرابطة تنطلق فيه نفس كمية الحرارة التى امتصت عند كسرهـا مع تغيير إشارة ΔH، وجعلها سالبة دليلا على انطلاق الحرارة في التفاعل.

ومثال ذلك تكوين الرابطة بين الهدروچين والكلور لإنتاج كلوريد الهدروجين، إذ ينطلق في هذا التفاعل كمية حــوارة قدرها ٤٣١ كيلو چول، ويعبــر عن ذلك بالمعادلة التالية:

$$H(g) + Cl(g)$$
  $\longrightarrow$   $HCl(g)$   $\Delta H = -431 \text{ KJ}$ 

ويمكن استخدام طاقة كسر الرابطة في تحيين حرارة تفاعل ما، فإذا أخذنا على سبيل المثال التفاعل بين الهدروچين والكلور لتكوين كلوريد الهدروچين، وهو تفاعل بين الحزيئات طبقا للمعادلة التالية:

$$H_2(g) + Cl_2(g)$$
  $\longrightarrow$  2 HCl (g)  $\Delta H = -184.6 \text{ KJ}$ 

ویلاحظ أن هذا التفاعل هنا هی ضعف كمیــة حرارة تكوین المركب (HCl (g). نظرا لتكوین ۲ جرام جزی، من كلورید الهدروچین، أی أن

$$\Delta H = -92.3 \times 2 = -184.6 \text{ KJ}$$

كذلك نلاحظ أن هـذا التـفــاعل قد تضمن كـــــر رابطة (H - H) وكـــر رابطة (Cl - Cl)، ثم تكوين رابطتين (H - Cl). وبذلك يمكن حـــاب حرارة التفاعل من قيم طاقة هذه الروابط السابقة طبقا للمعادلات التالية:

$$H - H (g) \longrightarrow 2 H (g)$$
  $\Delta H = + 435 \text{ KJ}$   
 $Cl - Cl (g) \longrightarrow 2 Cl (g)$   $\Delta H = + 243 \text{ KJ}$   
 $2 H (g) + 2 Cl (g) \longrightarrow 2 H Cl (g)$   $\Delta H = - 862 \text{ KJ}$ 

ويلاحظ أن ΔH للتفاعل الأخير الذي يتكمون فيه ٢ مول من كلوريد الهدروچين تساوى ΔH = 2 (- 431) - 2 - 431.

ويمكن تعميم نفس هذا الأسلوب على المركبات متعددة الذرات، أى التى تتكون جزيئاتهـا من أكثر من ذرتين مثل جـزيئات الماء HaO وغيرها. ويوضـــــح الجدول التالى طاقة كـــر بعض الروابط المعتادة.

متوسط طاقة الرابطة (كيلو جول/ مول)

ΔН	المركب	ΔH	الرابطة
YAY	H-I	197	Br - Br
101	I - I	۳٤٧	C-C
4-1	N-Cl	719	C=C
444	N-H	Alt	C≡C
104	N-N	777	C - Cl
£1A	N = N	٤٨٥	C-F
9.21	N = N	٤١٤	C-H
Y-0	O - Cl	797	C-N
145	O-F	דוד	C = N
27.2	O-H	AV4	C≡N
174	0-0	770	C-O
191	O = O	٧٠٧	C=O
777	P-Cl	727	Cl - Cl
YIA	P-H	100	F-F
777	S - Cl	77.5	H - Br
779	S-H	277	H - Cl
717	S-S	oFo	H-F
		٤٣٥	H - H

مثال (٤):

احسب قيمة كمية حرارة التفاعل النالي ΔH، باستخدام طاقة الروابط المذكورة في الجدول السابق.

$$2 \text{ NH}_3 (g) + 3 \text{ Cl}_2 (g) \longrightarrow N_2 (g) + 6 \text{ HCl } (g)$$

الحل : بمكننا أن نتصور أن التفاعل يحدث في عدة خطوات متنالية ، ويلاحظ أنه (CI-CI) ، يتم كسر T روابط (N-H) ، يتم كسر T روابط (N-H) ، ويكن على حين تنكون في هذا التفاعل رابطة واحدة  $(N\equiv N)$  ، وT روابط T ، ويمكن T , خلوارية التالية :

ب .. تكوين الروابط:

2 N (g) 
$$\longrightarrow$$
 N = N  
 $\Delta H = -941 \text{ KJ}$   
6 H (g) + 6 Cl (g)  $\longrightarrow$  6 HCl (g)  
 $\Delta H = 6 (-431) = -2586 \text{ KJ}$ 

ويبجمع كل هذه الخطوات السابقة نجد أن حرارة التفاعل  $2 \, \mathrm{NH_3}\,(\mathrm{g}) + 3 \, \mathrm{Cl_2}\,(\mathrm{g}) \longrightarrow N_2\,(\mathrm{g}) + 6 \, \mathrm{HCl}\,(\mathrm{g}) \qquad \Delta \mathrm{H} = -464 \, \mathrm{KJ}$  وعكن تلخيص حل هذا المثال بطريقة أكثر سهولة كما يلى:

ΔН	روابط كسرت
٦ (+ ٣٨٩) = ٢٣٣٤ كيلو چول	ة مول H−H
۳ (+ ۲٤۳) = ۷۲۹ کیلو چول	۳ مول C1-C1
ΔΉ	روابط تكونت
۱ (- ۹٤۱) = - ۹۶۱ کیلو چول	$N \equiv N$ ogb
۳ (- ۲۳۱) = - ۲۰۸۱ کیلو چول	۲ مول H-Cl

∴ HA = - 313 كيلو چول

وجدير بالذكر أن النتـائج التى يتم الحصول عليها بهذه الطريقـة تعد أقل دقة من التنائج التى تحصل عليها لنفس حرارة التفاعل بإحدى الطرق الأخرى السابقة.

# الباب الثامن

# أساسيات الديناميكا الحرارية

# Principles of Thermodynamics

يعد علم الديناميكا الحرارية أحد فروع العلوم الأساسية الهامة التى لها تطبيقات في مجالات صناعية وأكاديمية عديدة، وعند تطبيق هذا الفرع في علم الكيمياء فإننا نطلق عليه في أغلب الأحيان اسم اللديناميكا الحرارية الكيميائية، "Chemical Thermodynamic" وهو يتناول موضوعا من أهم موضوعات الساعة، وهو موضوع الطاقة "Energy"، وهو يهتم بدراسة التغيرات في طاقة الانظمة الفيزيائية أو الكيميائية.

وإذا كان فسرع العلم المسمى بالكينانيكية الكيسميائية يهتم بمعدل مسرعة التفاعل الكيميائي، وبالمسار الذي يتم به هذا التفاعل، فإن فرع الديناميكا الحرارية يهتم فقط ببداية التفاعل وبنهايته، دون أن ينظر إلى الأسلوب الذي وصل به هذا التفاعل إلى نهايته.

وأهم ما بميـز فرع الديناميكا الحـرارية أن لديه القدرة على التنبـق بإمكانية حـدوث التـفـاعل من عـدمـه، وذلك من خـلال بعض العــوامل الهــامــة التى سنستعرضها بالتفصيل في هذا الباب.

وهناك نوعـان من أنواع الدينـاهيـكا الحـرارية، يطلق على أولهــمــا اسم الديناميكا الحرارية الكلاسيكية، ويطلق على الثــانى منهما اسم الديناميكا الحرارية الإحصائية.

# الديناميكا الحرارية الكلاسيكية Classical Thermodynamics؛

يتم فى هذا الفرع حساب معاملات ديناميكية محددة من خلال الخواص الشاملة للأنظمة "Macroscale".

# الديناميكا الحرارية الإحصائية Statistical Thermodynamics

يختص هذا الفرع بحساب معاملات دينــاميكية محددة من خلال خواص الأنظمة على المستوى الجزيئي "Microscale"، وفي جميع الحالات يجب أن تتفق نتائج كل من هذين الفرعين بالنسبة لأي نظام.

وسوف نتناول في هذا الباب فرع الديناميكا الحرارية الكلاسيكية فقط.

تتلخص الديناميكيا الحرارية في ثلاثة قوانين أساسية يطلق عليها القانون الأول، والقانون الأبدى، والقانون الثالث للديناميكا الحرارية. وهذه القوانين من النوع المسمى بالقوانين العمدية أو الظواهرية "Numerical or Phenomenological Laws"، بمعنى أنها ليست قوانين مستنبطة نظريا أو من خلال وضع فروض معينة. ومن الجدير بالذكر أنه منذ الإعلان عن هذه القوانين لم تذكر حالة واحدة - فيزيائية أو كيميائية ـ تتعارض مع أي من هذه القوانين.

وقبل البدء في استعراض هذه القوانين تفصيليا نرى أنه من الضرورى تقديم بعض التعريفات والمصطلحات العلمية التي سيرد ذكرها كثيرا في سياق الحديث عن هذه القوانين أو عند استعراض بعض تطبيقاتها، وفيما يلى نبذة موجزة عن بعض هذه المصطلحات والتعريفات.

#### النظام System:

يعرف أى نظام دينــاميكى حرارى (ثرمــو ديناميكى) على أنه أى جــزء من العالـم يراد وصفه أو دراسته بنفسه، وله حدود خاصة به، أما الجزء المتبقى من العالم حول هذا النظام فيسمى الوسط المحيط "Surroundings".

ومن أمـثلة هذه الانظمة الدينامـيكيـة الحرارية: المصـباح الكهــربائي، ومحــرك السيارة، والسيارة نفسها، أو الكرة الأرضية. ويلاحظ أن اختيار النظام والوسط المحيط، يتغير من حالة إلى أخرى وذلك تبعا لاهتمام الباحث أو الدارس للنظام الخاص به.

وتنقسم الأنظمة إلى ثلاثة أنواع هي:

# نظام معزول "Isolated System":

وهو النظام الذي لا يتسبادل مع الوسط للحيط أي مادة، أو أي نوع من أنواع الطاقة.

#### نظام مفلق "Closed System":

وهو النظام الذي يمكن أن يتبادل الطاقة مع الوسط المحيط، ولا يتبادل المادة.

# نظام مفتوح "Open System"،

وهو النظام الذي يمكن أن يتبادل كل من الطاقة والمادة مع الوسط المحيط.

# الطورأو الحالة Phase:

كل الظروف التي يمكن أن تصف نظاما ما تسمى مجتمعة بالطور أو الحالة، وعندما تتغير هذه الظروف فإننا نقول أن الحالة قد تغيرت أو حدث تغير في الحالة "Change of State".

والظروف التى يجب توافرها أو تحديدها للحصول على حالة نظام ما، تسمى يمتغيرات الحالة، وهى فى حالة الأنظمة الكيميائية: الضغط (P)، والحجم (V)، ودرجة الحرارة (T)، وكمية المادة أو المواد (n).

وتسمى المعادلة الرياضية التى تصف العلاقة بين هذه المتغيرات باسم معادلة الحالة "Equation of State" ، فإذا فرضنا أن النظام الذى نتحدث عنه كيسميائيا عبارة عن غاز مثالى ، فإن معادلة الحالة التى تصف هذا النظام هى المعادلة العامة للغازات التى سبق لنا دراستها (انظر باب الحالة الغازية)، وهي:

#### PV = n RT

حيث (R) هو الثابت العام للغازات.

ويحدث دائمة تغير في الحالة في العمليات الديناميكية الحرارية، فإذا كان لدينا غاز تصف عند البداية المتغيرات  $(P_i)$ ،  $(V_i)$ ،  $(T_i)$ ، وحدث تغير في حالته النهائية، لأصبحت المتغيرات التي تصفه هي  $(P_i)$ ،  $(V_i)$ ،  $(V_f)$ ،  $(T_f)$ ،  $(V_f)$ .

وليس من الضرورى أن يحدث تغير فى جميع الظروف والمتغيرات فى أثناء تغير النظام من حالة إلى أخرى، فإذا أخلفا واحد جرام جنزى، (مول) من غاز الهليوم، وجملناه يتمدد عند درجة حرارة ثابتة، فإن حجمه يزداد وضغطه يقل، على حين يبقى كل من عدد المولات (n) ودرجة الحرارة (T) ثابتة. ويعتبر هذا التمدد تغيرا فيزيائيا، وليس تغيرا كيميائيا فى حالة الغاز.

111

<sup>(\*)</sup> i تعنى Initial – ابتدائي، f تعنى Final = نهائي.

وإذا أخذنا مثال للتدفير الكيميائى فى نظام ما مشل تحلل كربونات الكالسيوم عند درجات الحرارة العالية لتكوين أكسيد الكالسيوم وثانى أكسيد الكربون.

$$Ca CO_3 (s) \xrightarrow{heat} Ca O(s) + CO_2 (g)$$

فإننا كى نصف هذا النظام والـتغيرات التى تحــدث فى حالته تفصــيليا، لابد من تحــديد عدد مــولات كربونات الكالســيــوم التى تحللت، وكذلك تحــديد درجة الحــرارة والضغط التى يحدث عندهما هذا التحلل أو التفكك.

ومن المعروف أنه يحدث دائما في التفاعلات الكيميائية تكسير لبعض الروابط الكيميائية، وتكوين لبعضها الآخر. وغالبا ما يكون ذلك مصحوبا بتسغير في الطاقة. ومثال ذلك تفكك كربونات الكالسيم سالف الذكر، فهإنه يلزم إمداد التضاعل بطاقة حرارية لإحداث هذا التفاعل.

وفى بعض الأحيان الأخرى تنطلق الحرارة من النظام إلى الوسط المحيط، وهنا يجىء دور الديناميكا الحرارية، حسيث تساعد على تفهم الطريقة التى تنسساب بها الطاقة فى أى عملية كيميائية.

# دوال الحالة State Functions:

يمكن تقسيم متغيرات الحالة إلى قسمين أو مجموعتين. متغيرات مثل الضغط ودرجة الحرارة، وهي تعتمد على حالمة النظام فقط، أي أن أن أي تغير في أي من هذه المتغيرات يعتمد على الفرق بين الظروف الابتدائية والنهائية للنظام، ولا يعتمد على الطريق أو الاسلوب الذي تم به هذا التغيير. وتسمى مثل هذه المتغيرات التي تعتمد فقط على حالتي النظام الابتدائية والنهائية بدوال الحالة.

أما المجمسوعة الثانية من المتسغيرات فهى تشتسمل على المتغيرات التى تعستمد على الطريق أو الاسلوب الذى يتم به التغسير من البىداية إلى النهاية، ومن أمثلتها «الشغل» "Work"، وتسمى هذه للجموعة بدوال مسار التفاعل "Path Functions".

# الطاقة (Energy (E):

الطاقة هي أساس الدينامسكا الحرارية، ويمكن أن تنتقل بين الأشيباء وتتحول من صورة إلى أخرى، ولكنها تكون دائما ثابتة القيمة.



وقد سبق لنا دراسة التفاعلات الكيميــائية من وجهة نظر الكيمياء الحرارية، والتى تم فيها تقــسيم التفاعلات الكيميائيــة إلى صنفين، صنف طارد للحرارة، وصنف ماص للحرارة.

#### الطاقة والحرارة Energy and Heat:

هناك صور عديدة للطاقة، مثل الطاقة الحركية للجزيئات "Kinetic Energy"، وطاقة الوضم "Padiant Energy"، والطاقة الإنسعاعية "Radiant Energy"، وهي وواحدة من أهم صورها في الكيمياء هي الطاقة الحرارية "Termal Energy"، وهي تسمى غالبا باسم كمية الحرارة، ويرمز لها بالرمز (q)، وغالبا ما تقاس بوحدات الجول "Joule" ود من له بالرمز (l).

ويعد انتقال الحرارة تغيرا في الطاقة، وينتج عنه تغيــر في درجة الحرارة، ودرجة الحرارة لا تعتبر طاقة، ولكن هناك علاقة بينهما.

ويعتمد التغير في درجة حرارة نظام ما (ΔT) على ثلاثة عوامل رئيسية هي:

- التى انتقلت، ويعنى ذلك أن انتقال كمية حرارة قيمتها ٥٠ چول يتسبب فى زيادة درجة الحرارة (ΔT) ضعف الزيادة الناتجة من انتقال كمية حرارة مقدارها ٢٥ چول.
- ٦ ـ تعتمد (ΔΤ) على كمية المادة، ويعنى ذلك انتقال ٥٠ چول إلى مول واحد من مادة ما يتسبب في زيادة درجة الحرارة بمقدار الفسعف عن زيادة درجة الحرارة الناتجة من انتقال ٥٠ چول إلى اثنين من الجرامات الجزيئية من نفس المادة.
- ٣ ـ تعتمد (ΔT) كذلك على نوع المادة، بمعنى أن انتقال كمية حرارة قيمتها ٥٠ چول تتسبب في ارتفاع درجة حرارة مول من الذهب بنسبة أعلى من ارتفاع درجة حرارة مول من الذهب بنسبة أعلى من ارتفاع درجة حرارة مول واحد من الماء.

وبذلك تعتمد (ΔT) على كل من: كمية الحرارة، كمية المادة، ونوع المادة.

#### الحرارة النوعية المولارية Molar Heat Capcity!

هى كمسية الحرارة اللازمــة لرفع درجة حــرارة واحد مول من المادة درجــة حرارة واحدة مطلقة (X I).

ويتضح من ذلك أن كمية الحرارة (q) بمكن حسابها من المعادلة الآتية:

$$q \approx n C_p \Delta T$$

حيث (n) علد مولات المادة، (C<sub>p</sub>) الحرارة النوعية المولارية، و(AT) هو التغير بالزيادة أو بالنقـصان، في درجـة حــرارة المادة، وتحسب من الفــرق بين درجة الحــرارة الابتدائية (¡T) ودرجة الحرارة النهائية (qT).

$$\Delta T = T_f - T_i$$

مثال (١):

إذا كان لدينا إناء للطعـُمام مصنوع من الألومنيوم يزن ٧٤٥ جــرام، ثم سخن هذا الإناء من ٢٥ إلى ٢٥، أم. احسب كمية الحوارة (q) التى اكتسبها الإناء علما بأن الحرارة النوعية المولارية للألومنيوم (Cp) هي ٢٤,٣٥ چول / مول ــ لكل درجة مطلقة.

الحل: حيث إن الوزن الجزيشي للألومنيـوم هو ٢٧، وحيث إن عدد المولات (n) يعطى من المعادلة التالية:

$$\begin{array}{c} n \\ \frac{|\log(i)| + |\log(i)|}{|\log(i)| + |\log(i)|} = n \\ \text{ (Note that the second of the$$

#### الشفل (Work (W والطاقة (Energy (E)

يعرف الشغـل بأنه القوة المضادة للطاقة المستخدمة لإزاحـة شيء ما، وإذا كانت القوة (F) اللازمة لإزاحة شيء ما مـسافة قدرها (d)، فإن الشغل (W) يعرف رياضيا كما يلي: ووحدة القوة هي نيوتن (N) وهي تساوي:

 $1 N = 1 Kg m s^{-2}$ 

حيث (m) تعبر عن المتر، و(s) تعبر عن الثانية.

ونظرا لأن ١ چول هو حاصل ضرب القوة في المسافة

 $1 \text{ Nm} = 1 \text{ Kg m}^2 \text{ s}^{-2} = 1 \text{ J}$ 

وفى مجال الكيمياء، خاصة فى حالة تمدد غاز أو انكماشه، فإنه يعبر عن الشغل فى هذه الحالة على أنه الشخط مضروبا فى الحجم، والشغل فى حالتنا هذه يقع على الوسط المحيط، ولمذلك يسمى (Wsurr)، وعلاقته بالضغط الخارجى (Poxl) المحيط بالأسطوانة التى بها الغاز يمكن تحديدها كما يلى:

 $W_{surr} = P_{ext} \cdot \Delta V$ 

حيث (ΔV) هو التغير في الحجم سواء بالزيادة أو النقصان تبعا للتمدد أو الانكماش. والشغل المبدول بالنظام هو نفس كمية الشغل السابقة مع تغير الإشارة فقط.

 $W_{sys} = -P_{ext} \cdot \Delta V_{sys}$ 

# القانون الأول للديناميكا الحرارية:

أوضــحنا فيــمــا صبق أنه يمــكن للنظام أن يتــبادل الطاقــة مع الوسط للحــيط به بطريقتين، فــيمكن انتقال الطاقــة من وإلى النظام إما فى صورة حرارة، وإمــا فى صورة شغل ميذول.

وفى خلال التفاعلات الكيميائية قد يتسبب التغير فى الطاقة الكيميائية فى انتقال حرارة أو بذل شغل، وحيث إن الطاقة ثابتة لكل نـظام، فإن التغير فى طاقة هذا النظام سواء على هيئة كمية حرارة أو على هيئة شغل مبذول يجب أن يكون مساويا لطاقة هذا النظام، ويمكن التعبير عن ذلك رياضيا كما يلى:

 $\Delta E_{sys} = q_{sys} + W_{sys}$ 

وهذه هي الصورة الرياضية للقسانون الأول للليناميكا الحرارية، وهو يدل على أن الطاقة لا تفنى ولا تستحدث، وعندما تختفي طاقة على هيئة صورة من الصور، لابد أن تظهر كمية مساوية من الطاقة على هيئة صورة أخرى.

170

ويراعى فى المعادلة السابقة أن الطاقة وصورها لها اتجاهات، فعندما تنتقل الحرارة أو الشغل من النظام إلى الوسط المحيط فإن النظام يفقد طاقة، على حين يكتسب الوسط المحمط هذه الطاقة.

وعلى العكس من ذلك، حيث تنتقل الحرارة أو الشغل من الوسط المحيط إلى النظام، فإن النظام يكتسب الطاقة التي فقدها الوسط المحيط، ويمكن تلخيص هذه العلاقة الهامة في المعادلتين التاليين:

$$W_{SUIT} = -W_{SYS}$$

$$q_{SUIT} = -q_{SYS}$$

ويترتب على ذلك أنــه يمكن إعادة كتــابة القانون الأول للديناميــكا الحرارية على النحو التالي:

$$\begin{split} \Delta E_{surr} &= q_{surr} + W_{surr} \\ &= -q_{sys} + (-W_{sys}) \\ &= -(q_{sys} + W_{sys}) \\ &= -\Delta E_{sys} \end{split}$$

وتعد هذه العلاقة إعادة صياغة للقانون الأول للديناميكا الحرارية الذي يعرف أحيانا باسم «قانون بقاء الطاقة» "Law of Conservation of Energy"، وهي تدل على أن أى تغير يطرأ على طاقة النظام لابد وأن يقابله تنغير معاكس في طاقة الوسط المحيط.

ولتبسيط التعامل مع هذه المعادلات، فقد اصطلح على أنه عندما لا يذكر أى من النظام أو الوسط المحيط فى معادلة المقانون الأول للديناميكا الحرارية، فهمذا يعنى أننا  $\Delta E = q + W$ .

أما إذا رغبنا في التعبير عن الطاقة في أي من صورها بالنسبة للوسط المحيط، فلابد من ذكر ذلك في المحادلة. وتسعني هذه المعادلة أن التنغير في طاقة النظام (ΔΕ) يساوى كمية الحرارة الممتصة (q) بواسطة النظام مضافا إليها الشغل المبذول على النظام (W).

وتذكر بعض المراجع العلمية أن معادلة القانون الأول للديناميكا الحرارية هى:  $\Delta E = q + W$ 

وهذا يعنى أن التغير فى طاقة النظام (ΔE) يساوى كمية الحسرارة الممتصة بواسطة النظام، مضافا إليها جبريا الشغل المبذول بواسطة النظام.

وبصفة عامة، يجب أن نأخذ فى الاعتبار مفهوم الإشارات الجبرية، حيث تكون (p) موجبة إذا كانت الحرارة الممتصة بواسطة النظام من الوسط المحيط، على حين تكون سالبة إذا كانت الحرارة منطلقة من النظام إلى الوسط المحيط. كذلك تكون قيمة (W) موجبة إذا قام النظام ببذل شغل على الوسط المحيط، وتكون قيمتها سالبة إذا تم عمل شغل على الوسط المحيط،

وتعتمد قسيمة كل من (q)، (W) على الأسلوب الذي يتم به تغيير حالة النظام من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية، بينما يكون الفرق أو الجمع بينهما (الجمع الجبرى (W + p) مقدارا ثابتا على الدوام ويساوى (ΔE)، بغض النظر عن الأسلوب أو الطريق الذي تم به هذا التغيير.

# المحتوى الحراري (الإنثالبي) Enthalpy (H):

تحدث أغلب العمليات الكيميائية في وسط الغلاف الجوى للأرض الذي له ضغط ثابت عند سطح البحر يصل إلى واحد جو. ومن أمشلة هذه العمليات عملية التخليق الضوئي "Photosynthesis" في النباتات، والتي يحول فيها غاز ثاني أكسيد الكربون والماء إلى كربوهدرات وغيرها من المواد، وكذلك عمليات الأيض في أجسام الحيوانات، واحتراق الغاز في الأفران في مطابخ المنازل، وإذابة السكر أو الملح في الماء وغيرها.

وجميع هـذه العمليات السابقة تكون دائما مصحوبة بتغير فى الطاقة، ولكنها تحدث تحت ضغط ثابت وهو الضغط الجوى المعتماد. كذلك فبإن جميع العمليات الكيميائية التى تحدث فى المحاليل المائية تحدث عند ضغط ثابت وإن كان بعضا منها يحدث تحت حجم ثابت.

وعندما تحدث العمليات الكيميائية تحت ضغط ثابت، فإن التغير فى الطاقة يصبح  $\Delta E = q_p + W_p$ 

حيث (q<sub>p</sub>)، (W<sub>p</sub>) هما كـمية الحمرارة والشغل المبذول عنــد ضغط ثابت على الترتيب.

وكما ذكرنا من قبل يمكن حساب الشغل (
$$W_p$$
) من المعادلة: 
$$W_p = - P_{ext} \cdot \Delta V_{sys} = - P \Delta V$$

ويجب أن نأخذ فى الاعتبار أنه عند كتابة المتغير (P) أو (ΔV) على هذه الصورة دون تحديد، فإنه يقصد بها حالة النظام كما سبق ذكره.

وبالتعويض بقيمة (Wp) في المعادلة السابقة

$$\Delta E = q_D - P\Delta V$$

وتعد (qp) من الكميات سهلة القياس فى هذه المعادلة، ولذلك فإنه من المفيد أن نحل هذه المعادلة بدلالة (qp) كما يلى:

$$q_{\mathbf{p}} = \Delta E + P \Delta V$$

ويمكن إعادة تجميع (PAV) باستخدام

$$\Delta V = V_f - V_i$$

 $P\Delta V = P(V_f - V_i)$ 

$$= PV_{f} - PV_{i} = \Delta (PV)$$

وبذلك تصبح qp مساوية للمقدار التالى:

$$q_p = \Delta E + \Delta (PV)$$

ونظرا لأنه من الناحية الرياضية

$$\Delta A + \Delta B = \Delta (A + B)$$

$$q_p = \Delta (E + PV)$$

ويتضح من هذه المعادلة أن (E + PV) لها علاقــة مباشرة بكمية الحــرارة المقاسة عند ضغط ثابت والتي يطلق عليها اسم «الإنثالبي» Enthalpy (H) وعليه فإن

$$H = E + PV$$

وحيث إن (E) هى دالة حالة، وكذلك كل من (P)، (V)، فإن (H) تعتبر دالة حالة كذلك.

$$q_D = \Delta H$$
 ::

أى أنه عند ثبات الضغط يصبح التغير فى للحتوى الحرارى أو الإنثالبي لتفاعل ما  $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$  هو:

٠.

وهذه هى العملاقة بين (ΔE)، (ΔH)، حيث إن إجراء القمياسات فى مسمعر حرارى كما سبق ذكره فى باب الكيمياء الحرارية ـ يكون عند حجم ثابت. وتمثل الحرارة المفاسة (ΔE) وبذلك يمكن حساب قيمة (q<sub>p</sub> = ΔH) إذا عرفنا قيمة (q<sub>v</sub> = ΔE).

وإذا كان التفاعل أو القياس لغاز مثالى، فإن قيمة (ΡΔV) يمكن أن تحسب بدلالة درجة الحرارة والتغمير في عدد المولات (Δn) الحادث في التفاعل طبـقا لمعادلة الغازات المثالة:

 $P\Delta V = \Delta n RT$ 

وبذلك تكون

 $\Delta H = \Delta E + \Delta n RT$ 

مثال (٢):

التفاعل ( $\Delta H^{\circ}$ ) من ( $\Delta E^{\circ}$ ) التفاعل ( $\Delta H^{\circ}$ ) من ( $\Delta E^{\circ}$ ) حسب کلا من ( $\Delta H^{\circ}$ ) د  $\Delta H^{\circ}$  ( $\Delta H^{\circ}$ ) التفاعل  $\Delta H^{\circ}$ 

علما بأن حسرارة تكوين ("Ah<sub>f</sub>) لكل من H<sub>2</sub>O ،CO<sub>2</sub> ،CH<sub>4</sub> هى - ٧٥، ٣٩٤-، ٣٨٦ كيلو چول / مول على الترتيب.

الحل: باستخدام المعادلة التي سبق ذكرها في باب الكيمياء الحرارية:

$$\Delta H^{\circ} = \sum_{prod} \Delta H_{f}^{\circ} + \sum_{react} \Delta H_{f}^{\circ}$$

يكن حساب (°ΔΗ) للتفاعل كما يلي:

 $\Delta H^{\circ} \approx \Delta H_{f}^{\circ} (CO_{2}) + 2 \Delta H_{f}^{\circ} (H_{2}O) - \Delta H_{f}^{\circ} (CH_{4})$   $(\forall \circ -) - (\forall \land \exists -) \forall + \forall \forall \& - = \Delta H^{\circ} :$ 

= - ۸۹۱ کیلو چول

وباستخدام المعادلة:

 $\Delta H^{\circ} = \Delta E^{\circ} + \Delta n RT$ 

 $\Delta E^{\circ} = \Delta H^{\circ} - \Delta n RT$  :

وتعين (Δn) بطرح مــولات الغازات الداخلة فــى التفــاعـل من مولات الغــازات الناتجة منه مع إهـمال الماء في حالته السائلة.

1119

$$Y - = (1 + Y) - 1 = \Delta n$$
 :

$$\frac{(\Upsilon AA) (A, \Upsilon) (\Upsilon -)}{1 \cdots} - AA1 -= \Delta E^{\circ} :$$

### = - ۸۸٦ کیلو چول

ويلاحظ أننا استخدمنا T = ٢٩٨ درجة مطلقة؛ لأن (ΔΕ)، (ΔΕ) تعنى القيم القياسية عند ٢٥م وتحت ضغط واحد جو، ولذلك فيإن درجة الحرارة تعتبر معلومة لنا، أو معطاة لدينا، بطريقة غير مباشرة.

#### مثال (٣):

احسب الفسرق بين كل من (ΔH)، (ΔE) لاحستراق واحمد مسول من الأوكتسان (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>) عند ۲۹۸ درجة مطلقة.

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n RT \qquad : | L = L |$$

للحصــول على قيــمة (Δn) يلزم كــتابة معــادلة احتــراق الهدروكــربون بواسطة الاكسجين وهي على النحو التالي:

الفرق بين (ΔΗ)، (ΔΕ) = - ۱۱, ۲ - حيلو چول

# التلقائية في العمليات الكيميائية،

تفضل أغلب العمليات الفيزيائية أو الكيميائية اتجاها معمينا لحدوثها، فإذا أخذنا على سبيل المثال ذوبان السكر في القهوة الساخنة لتعطى مشروبا حلو المذاق، فإنه يصعب علينا أن نحصل من هذا المشروب على قهوة غير حلوة المذاق، أو على السكر في صورته الأولى قبل ذويانه فيها.

اً ۱۷۰۰

أيضا احتراق السبنزين فى وجود وفرة من الاكسجين ليعطى ثانى أكسيد الكربون والماء مع انطلاق قدر كبسير من الحرارة، فإننا نجد أن هذا التفاعل يحدث بسهولة، على حين لا يمكن لبخار الماء وغاز ثانى أكسيد الكربون أن يتسحدا مسعا تحت أى ظرف من الظروف لتكوين البنزين مرة أخرى.

ومع ذلك فهناك بعض المحمليات التى تحمدت فى اتجاه ما فى ظروف مسعينة، ثم تحدث فى اتجاه مسعاكس له فى ظروف أخرى، ومثال ذلك تحسول الماء السائل إلى جليد عند تبريده إلى درجمة حرارة تقل عن درجة الصفسر المثوى، ثم تحول الجليسد مرة أخرى إلى الماء السائل إذا ارتفعت درجة حرارته إلى أكثر من الصفر المثوى.

ويعتمد الاتجاه المفضل في التحول على درجة الحرارة، ويعتمد في حالات أخرى على الضغط، وقد يعتمد أيضا على الضوء.

ويترتب على ذلك أنه من الفسرورى أن يستطيع الكيميائي أن يعرف مقـدما إذا كانت هناك إمكانية لحدوث تفاعل ما عند خلط بعض المواد عند ظروف معملية محددة، وإذا لم يكن في الإمكان حدوث هذا التـفاعل فإن عليه أن يبحث عن الــظروف المعملية الجديدة التي يمكن أن يحدث فيها مثل هذا التفاعل.

وتعد مثل هذه التنبوات أو التوقيعات على درجية كبيرة من الأهمية في علم الكيمياء، وسوف يجيب هذا الجزء الذي نحن بصدد دراستيه على التساؤلات الهامة التالية وهي:

۱ \_ ما مدى تلقائية أى تفاعل "Sponteneity"؟.

 ٢ ـ ما هى الظروف المناسبة لحدوث هذا التضاعل، وكيف يمكن التنبؤ بههذه الظروف؟.

٣ ـ ما هو الاتجاه الذي يفضله التفاعل، ويسمى الاتجاه التلقائي Spontaneous" "Direction?".

ويلاحظ أن كل عملية تتبع الاتجاه التلقائي لها إلا إذا أثر مؤثر خارجي عليها، يستطيع أن يحدث تغييرا في عكس هذا الاتجاه. ومن أبسط الأمثلة على ذلك انسياب الماء، فالماء ينساب تلقائيا من المستموى الأعلى إلى المستموى الأقل، إلا إذا استخدمنا مضخة ما لتعكس هذا الاتجاه وإجبار الماء على الصعود من أسفل إلى أعلى.

وهناك عمليات قد لا تحدث بالرغم من أنها عمليات تلقائية؛ وذلك بسبب وجود عائق بمنعها من الحدوث، مثل إقامة سد لحجز المياه بمنع انسيابها من أعلى إلى أسفل. ومن ناحية أخرى فإن التفاعل بين غاز الاكــــچين وغاز الهدووچين يعتبر تلقائيا، ولكن هذا التفاعل يحدث ببطء شديد للغاية.

وإذا نظرنا إلى القانون الأول للديناميكا الحرارية، فإننا نجد أنه لا يسضع أى قبود على التغييرات الفيزيائية أو الكيمسيائية، اللهم إلا شرط واحد، أو قسيد واحد، وهو أن طاقة هذا النظام ثابتة.

وهكفا فإن القانون الأول للديناميكا الحرارية، الذي يفيد إمكانية تحول الطاقة من صورة إلى أخرى دون وضع شروط خاصة بهذا التحول ودون أن يحدد تلقائية حدوث التغيير الفيزيائي أو الكيميائي، يبدو في حاجة إلى وضع أساس لتحديد إمكانية توقع تلقائية مثل هذا التغيير، ومن هنا كان من الضروري وجود ما يسمى بالقانون الثاني للديناميكا الحرارية.

ولما كان كل من التغير في الطاقة (ΔE)، أو التغير في الإنثالبي (ΔH) هما دالتي الحالة في القانون الأول للديناميكا الحرارية، وأن كلا منهما لا يساعد على تحديد تلقائية التفاعل أو عدم تلقائيته، فقد أصبح من الضروري إدخال دالة ديناميكية حرارية جديدة تساعدنا على التنبؤ بمدى نلقائية أي عملية فيزيائية أو كيميائية، وهذه الدالة هي ما يسمى بالإنتروبي.

#### الإنتروبي (Entropy (S):

يعتبر الإنتروبي دالة حالة وهو يستخدم مقياسا للعشوائية أو عدم الرتابة "Disorder" أو عدم الانتظام أكثر

ترتيباً أو أكثر انتظاماً، على حين تكون قيمة الإنشروبي كبيـرة عندما يكون النظام أقل ترتيباً أو قليل الانتظام، وبه نسبة عالية من الفوضي.

ولهذا فإن دالة الإنتروبي تساعدنا على تعريف القانون الثاني للديناميكا الحرارية.

### القانون الثاني للديناميكا الحرارية:

ينص القانون الثاني للديناميكا الحرارية على ما يلي:

قاى عملية تلقائية تكون مصحوبة بزيادة في الإنتروبي، ويعبر عن النغير في الإنتروبي (AS) لأى نظام عند درجة حرارة ثابتة (T) وله كمية حرارة (q) بالمعادلة الراضة التالة:

 $\Delta S = q / T$ 

وهناك صورة أخرى للقانون الثاني للديناميكا الحرارية وهي:

«عيل الإنتروبي الكلى للكون إلى الزيادة المستمرة، حيث إنه تحدث به عسمليات تلقائية وفي اتجاه واحد»

ويمكن إعادة صيماغة القانون الأول، والقانون الـثانى رياضيا فى ضوء الـعمليات التى تحدث فى الكون وذلك على النحو التالى:

القانون الأول: ΔE = O

أى أن طاقة الكون ثابتة على الدوام.

القانون الثاني: ΔS > O

أى أن التغير في إنتروبي الكون موجب دائما.

والمقصود بكل من ( $\Delta E$ )، ( $\Delta S$ ) هنا هو القيمة الكلية لكليهما، أي حاصل جمع قيمتي (  $\Delta E$  للنظام) وهي ( $\Delta E$   $\Delta S$ )، وينطبق ذلك أيضا على التغير في الإنتروبي أي أن  $\Delta S$   $\Delta S$  surr +  $\Delta S$  sys =  $\Delta S$ 

ويمكن الآن استخدام القانون الثانى للديناميكا الحرارية للحكم على تلقائية العملية الفيـزيائية أو الكيمـيائية، فإذا كـان لدينا عملية مـا (فيزيائيـة أو كيميـائية) فى حالتـها الابتدائية (A)، ثم تحولت إلى حالتها النهائية (B) طبقا للمعادلة:

A ----- B

فإنه يمكن الحكم على تلقائية هذه العملية بحساب التغيير في الإنتروبي الكلى (AS) (AS) المصاحب للعملية على الوجه التالر:

العملية تلقائية: إذا كان (ΔS) موجب الإشارة.

في حالة اتزان: إذا كان (ΔS) صفرا.

غير تلقائية: إذا كان (AS) سالب الأشارة.

وهناك شرط ضرورى يجب أخذه فى الاعتبار مــع البيانات الموضحة عالبه، وهو أن يكون النظام معزولا "Isolated".

مثال (٤):

احسب التغير الكلى للإنتروبي (ΔS) عند تجميد ٢ مول من الماء عند درجة الصفر المثوى فى ثلاجة درجة حرارتها - ١٥م، علما بأن التغير فى الإنثالبي (ΔΗ<sub>fus</sub>) لانصهار الماء هو ٢٠,١ كيلو چول / مول.

$$\Delta S = \Delta S_{surr} + \Delta S_{sys}$$
 =  $\Delta S_{surr} + \Delta S_{H2O}$ 

عند تجميــد الماء فإن الحرارة تنساب من النظام إلى الوسط المحـيط، وبذلك نتوقع حدوث نقصان في الإنتروبي بالنسبة للماء، وزيادة في الإنتروبي بالنسبة للوسط المحيط.

ولحساب (ΔS H<sub>2</sub>O) عند درجة الصفر، والتى ستظل ثابتة حتى يتجمد كل الماء عد هذه الدرجة، سوف نهمل تجمد الماء من درجة الصفر إلى – 10م.

ولحساب كمية الحرارة المُصقودة من الماء، والتي ستنتقل إلى الوسط المحيط، يمكن استخدام المعادلة التالية:

$$\begin{split} q_{H_2O} &= \text{-n } \Delta H_{\text{flus}} \\ & (^{\text{r}}\text{\lambda} \times \text{\lambda}, \cdot \times \tau, \cdot \lambda, \cdot \times \tau, \cdot \tau, \cdot \cdot \tau, \cdot \cdot \tau, \cdot \cdot \tau, \cdot \cdot \cdot \tau, \cdot \cdot$$

والإشارة السالبة للقسيمة السابقة تتمشى مع الزيادة التى حسدت فى العشوائية أو الفوضى فى الحالة السائلة بالنسبة للحالة الصلبة للجليد. ويمكن حساب التغير فى الإنتروبي للوسط للحيط (أى الشلاجة) وذلك باعتبار سيريان الحرارة المنطلقة من النظام (الماء المتجمد) إلى الوسط للحيط (الثلاجة) مع تغيير الإشارة.

ولحساب (AS surr) أى للثلاجة فإننا نستخـدم قيمة (<sub>للثلاجة</sub>9) ونقسمها على درجة حرارة الثلاجة (– 10أم).

$$\Delta S_{surr} = q_{i_{obs}} / T_{i_{obs}} / T_{i_{obs}}$$
  $\therefore$   $\Delta S_{surr} = q_{i_{obs}} / q_{i_{obs}} + q_{i_{obs}} / q_{i_{obs}} + q_{i_{obs}}$ 

= + ۲,٦ چول/ درجة مطلقة

ونظرا لأن قيصة التغير فى الإنتروبى الكلية صوجبة الإشارة، فإنه طبقــا للقواعد المستنبطة من القانون الثانــى للديناميكا الحرارية، فإن هذه العملية تعد عــملية تلقائية من وجهة نظر الديناميكا الحرارية.

ويتضح لنا الآن أن التسغير فى الإنتروبي يمكن أن يـساعد على التنبؤ بتلقــائية أى عملية، ولكن يشتــرط حساب التغير الكلى للإنتروبي وهو حاصل جــمع كل من التغير فى إنتروبى النظام، والتغير فى إنتروبى الوسط للحيط.

ويلاحظ أنه فى كثير من الأحيــان يصعب عمل ذلك، ولذلك فإنه من الضرورى البحث عن دالة حالة أخرى تســاعد على التنبؤ بتلقائية مثل هذه العمليــات الفيزيائية أو الكيميائية، وتسمى هذه الدالة التغير فى الطاقة الحرة لجيبس (ΔG).

### التغير في الطاقة الحرة لجيبس (AG) التغير في الطاقة الحرة لجيبس

سبق أن ذكرنا أن أى حرارة تنبعث من النظام لابد وأن تسرى إلى الوسط المحيط ما دام التعامل يتم عند ضغط ثابت وعند درجة حرارة ثابتة، وبذلك فإن قيمة (كSsur) تحدد بقيمة للحتوى الحرارى (الإنثالي) للتفاعل مع تغيير الإشارة.

$$\Delta S_{SUTT} = -\Delta H / T$$

وبالتعويض بهذه القيمة في التغير الكلي للإنتروبي

 $\Delta S = \Delta S_{SURT} + \Delta S_{SVS}$ 

$$\Delta S = -\frac{\Delta H}{T} + \Delta S_{SYS} \qquad \therefore$$

ويضرب كل من طرفي المعادلة في T

$$T\Delta S = -T\Delta S_{SYS} + \Delta H$$

ويضرب الطرفين في-١

 $-T\Delta S = \Delta H - T\Delta S_{SVS}$ 

ويمكن تسمية (TΔS -) باسم (ΔG).

 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S_{SYS}$ 

وكمــا سبق أن ذكرنا يمكن استــبدال (ΔS <sub>SYS</sub>) بالرمز (ΔS) فقط مع الآخذ في الاعتبار أنها خاصة بالنظام فقط، وليست القيمة الكلية للنظام والوسط.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ما دامت قيمة كل من الضغط والحرارة ثابتة، وتصبح المعادلة:

$$G = H - TS$$

ويمكن استخدام (ΔĢ) مقِياسا لتــلقائية العمليات الفيزيائية أو الكيــميائية، وذلك على النحو التالى:

العملية تلقائية: إذا كانت قيمة (ΔG) سالبة الإشارة.

في حالة اتزان: إذا كانت قيمة (ΔG) مساوية للصفر.

غــير تلقـائـية: إذا كانت قيمة (ΔG) موجبة الإشارة.

وعندما يكون النظام فى ظروف قياسيـة من ناحية الدينامـيكا الحرارية، أى عند ضغط واحد جو، ودرجة حـرارة ٢٥مم تكتب الدوال السابقة على هذه الصورة (ʿΔH')، (°ΔS')، (°ΔD) باعتبارها قيم قياسية، وبذلك تكون أسماؤها على التوالى:

(ΔH°) التغير في الإنثاليي القياسي.

(°ΔS) التغير في الإنترويي القياسي.

(ΔG°) التغير في طاقة چيبس الحرة القياسية.

وكما سبق لنا حمساب قيمة (ΔΗ°) من حرارات التكوين القياسية (ΔΗ°) للمواد الداخلة فى التمفاعل والمواد الناتجة منه، فإنه يمكن حمساب التغير فى الطاقة الحرة القياسية ("ΔG) من الفرق بين حاصل جمع الطاقات الحرة القياسية لتكوين المواد

النائحة ( $\sum_{
m prod} \Delta G_{
m f}^{\circ}$ )، وحاصل جمع الطاقــات الحرة القياسيــة لتكوين المواد المتفاعلة .  $(\sum_{
m c} \Delta G_{
m f}^{\circ})$ 

.(\(\sum\_{\text{react}} \Delta G\_{\text{f}}^\circ\)

 $\Delta G^{\circ} = \sum_{\text{prod}} \Delta G_{\text{f}}^{\circ} - \sum_{\text{react}} \Delta G_{\text{f}}^{\circ}$ 

وبصفة عامـة، فإن قيم ("AGf) تعطى دائما فى جداول بالنسـبة للمول الواحد، ولذلك فإنه من الضـرورى أخذ عدد المـولات فى الاعتبــار كما هو مــين فى المعادلات المتزنة للتفاعلات الكـمـائية.

# القانون الثالث للديناميكا الحرارية:

من المعروف أن درجة العشوائية أو عدم الانتظام، أو الفوضى كما تسمى أحيانا، تزداد كلما انتقلنا من الحالة الصلبة إلى الحيالة السائلة، ثم إلى الحالة الغازية بالنسبة لأى مادة. ومع ذلك فإن المادة الصلبة بها بعض درجات العشوائية، ويترتب على ذلك أننا إذا قمنا بزيادة تبريد المادة الصلبة، أو بمعنى آخر، إذا خفضنا من درجة حرارتها، فسوف تقل ما بها من عشوائية إلى حد ما.

ويوضح ذلك أن الإنتروبي يقل كلمــا انخفضت درجة حــرارة المادة الصلبة، وإذا استمــر هذا الانخفاض في درجة الحــرارة نصل إلى أدنى حد للإنتروبي، خاصــة عندما نصل إلى درجة الصفر المطلق، حيث تقترب قيمة الإنتروبي من الصفر.

وينص القانون الثالث للديناميكا الحرارية على ما يأتي:

اكل مادة في حالتها النقية وفي حالتها الصلبة المبلورة عند درجة الصفر المطلق لا
 توجد لها أية قيمة للإنتروبي، أي أن قيمته تصل إلى الصفر».

ويمكن التعبير عن القانون الثالث للديناميكا الحرارية رياضيا كما يلي:

$$S$$
 (pure, perfect,  $T = O(K) = Zero$ 

أى أن الإنتروبي (لمادة نقية ومثالية عند T = الصفر المطلق) = الصفر.

وبذلك فإن القانون الشالث للديناصيكا الحرارية يعطى مقسياسا لنقطة البداية للإنتروبي لأى نظام أو لأى مادة، وتساوى هذه البداية الصفر عند درجة الحرارة المطلقة (- ٢٧٣,١٦م)، والتي يمكن إرجاع أى قيسمة للإنتسروبي عند أى درجة حسرارة أخرى إليها.

وعادة ما توجد جداول خاصت بقيم الإنتروبي القياسي (°C) لكل مادة، أي عند ضغط واحد جو ودرجة حرارة ٢٥م. كذلك توجد قيم معروفة لإنتروبي التكوين (°Sp) ـ لأى مادة، والتي يمكن استخدامها كذلك في حساب قيم التغيـــر في الإنتروبي القياسي لأى نظام (°AS)، وذلك عن طريق المعادلة التالية:

$$\Delta S^{\circ} = \sum_{\text{prod}} \Delta S_{\text{f}}^{\circ} - \sum_{\text{react}} \Delta S_{\text{f}}^{\circ}$$

مثال (٥):

إذا كان التفاعل الخناص بتحنضيس مركب أكريلونستريل Acrylonitrile باتحاد البروين مع النشادر في وجود الأكسجين تمثله المعادلة:

وإذا أعطينا القسيم القسياسسية لكل من ( $\Delta H_{\rm p}^{*}$ )، ( $\Delta G_{\rm p}^{*}$ )،  $\Delta G_{\rm p}^{*}$  لكل من المواد الداخلة في التفاعل والناتجة منه كما في الجدول التالى:

هاء	(کریلونتریل	اکسچین	نشادر	بروبين	الرابطة
<b>YA0,AY</b> -	177.4	صقر	-11,13	13 7	کیلو چول $\Delta { m H_f}^\circ$
79,91	144	Y+0.12	197,20	441.4	°S چوڻ/موڻ/ مطلقة
777,17	7.4.7	صفر	17,20 -	75,37	کیلو چول/ مول $\Delta { m G_f}^\circ$

احسب كل من ( $\Delta H^{\circ}$ )، ( $\Delta G^{\circ}$ )، ( $\Delta G^{\circ}$ ) لهذا التفاعل.

الحل:

$$\Delta H^{\circ} = \sum_{prod} \Delta H_{f}^{\circ} - \sum_{react} \Delta H_{f}^{\circ}$$

 $[ ( \ \ \ \ \ ) + ( \ \ \ \ ) + ( \ \ \ ) + ( \ \ ) + ( \ \ \ ) + ( \ \ ) + ( \ \ ) + ( \ \ ) + ( \ \ ) ] = \Delta H^\circ \quad \therefore$ 

= - ۱۳۱۸ جول

 $\Delta S^{\circ} = \sum_{\text{prod}} S^{\circ} - \sum_{\text{react}} S^{\circ}$ 

 $[\Gamma(1, P) + \Gamma(1, P)] - [\Gamma(1, P)] + \Gamma(1, P) + \Gamma(1, P) + \Gamma(1, P)$   $\therefore \Delta S^{\circ} : \Gamma(1, P) + \Gamma(1, P) + \Gamma(1, P)$ 

= - ۲۵۹ چول/ مطلقة

ويتضح من قيمتى (AH)، (AS) لهذا التفاعل أن التنفاعل طارد للحرارة، إلا أنه يصبح أكثر انتظاما وأقل عشوائية كلما استمر التضاعل، ويمكن تفسير ظاهرة النقص في الإنتروبي بأن نبواتج التفاعل مبواد سائلة، على جين أن المواد اللناخلة في التنفاعل وهي البرويين والنشادر والاكسچين جميعها غازات، وهو ما يتمشى تماما مع ما شرحناه نظريا في مقدمة هذا الباب.

ولحساب (ΔG°) نستخدم المعادلة:

$$\Delta G^{\circ} = \sum_{prod} \Delta G_{f}^{\circ} - \sum_{react} \Delta G_{f}^{\circ}$$

 $[(\forall \xi, \forall \Upsilon) \ \Upsilon + (\forall \Upsilon, \xi \circ -) \ \Upsilon] - [(\Upsilon \cdot A, \forall) \ \Upsilon + (\Upsilon \Upsilon \Upsilon, \forall \Upsilon -) \ \Upsilon] = \Delta G^{\circ} \ \therefore$ 

= - ۱۱۲۲ کیلو چول

وكان من الممكن حساب قيمة (°ΔG) دون الحاجة إلى معرفة قيم (°مΔG) خاصة بعد حساب كل من (°ΔS)، (°ΔH) وذلك من المعادلة:

 $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$ 

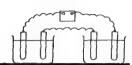
وهى تعطى نفس القيمة التي تم الحصول عليها من قيم (°ΔG¢).



# الباب التاسم

## الاتزان الكيميائي

## Chemical Equilibrium



يتـحد كل من غــازى الهــدووچين والنتروچين مــعــا تحت بعض الظروف المناسبة لتكوين غاز النشادر طبقا للمعادلة التالية:

$$N_2(g) + 3 H_2(g) \longrightarrow 2 NH_3(g)$$

ومن المعروف أن غماز النشادر ينحل في درجمات الحرارة العالمية، ويعطى كلا من الهدروچين والتتروچين طبقا للمعادلة:

$$2 \text{ NH}_3 (g) \longrightarrow N_2 (g) + 3 \text{ H}_2 (g)$$

ويتـضح من ذلك أن تفـاعل الهـدروچين مع التتـروچين لتكوين النشــادر تفاعل انعكاسى Reversible Reaction ، ويمكن تمثيله بالمعادلة التالية:

$$N_2(g) + 3 H_2(g) = 2 NH_3(g)$$

ويوضح السهمان أن التفاعل يمكن أن يسرى فى كلا الاتجاهين، حيث بمثل السمهم العلوى التفساعل الطردى الذى يؤدى إلى تكويسن النشادر، ويمثل السمهم السفلى التفاعل العكسى الذى يدل على تفكك النشادر إلى مكوناته الأصلية.

وتميل كل التفاعلات الانعكاسية إلى الوصول إلى حالة انزان، وهى الحالة التى تكون فيها سرعة التفاعل الطردى مساوية لسرعة التفاعل العكسى.

وتصل مثل هذه التفاعلات الانعكاسية إلى حالة الاتزان سواء بدأنا بالمواد المتفاعلة مثل الهدووجين والتتروجين أو بدأنا بالمواد الناتجة فى التفاعل مثل النشادر فى التفاعل السابق.

ولا توجـد هـناك حــالة اتزان واحــدة لمثل هذه التــفاعــلات، بل يمكن أن توجـد عـدة حالات اتزان عند تركــيزات مختلفة من المواد التــفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل، وذلك عند ثبــات درجة الحوارة وبعض العوامل الأخرى مــثل الضغط وما إلى ذلك.

وعلى الرغم من أن بعض التفاعلات الكيميائية تبدو لنا وكانها وحيدة الاتجاه، أى تسرى في اتجاه واحد فقط، ولهذا نطلق عليها اسم تضاعلات «الانعكاسية» "Irreversible"، إلا أنها في حقيقة الأمر تضاعلات انعكاسية، ولكن مكان الاتزان الكيميائي يفيضل الوضع الذي تكون فيه تركيزات المواد الناتجة من التضاعل كبيرة جدا، ولذلك فإن تركيزات المواد الداخلة في التفاعل تكون متناهية في الصغير لدرجة يصعب معها الإحساس بها أو الكشف عنها بالطرق الكيميائية العادية.

ويجب أن نعرف أن أى نظام كيميائي يصبح متواجدا في حالة انزان إذا كانت جميع خواصه العامة الظاهرة "Macroscopic Properties" ثابتة ولا تتغير بتغيرالزمن.

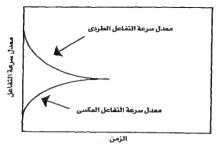
وتوصف أغلب التفاعلات الانمكاسية بأنها في حالة اتزان ديناميكى؛ لأنه بالرغم من ثبات خواصها العامة الظاهرة، إلا أن بها بعض التغيرات في خواصها الدقيقة "Microscopic Properties"، ولكن هذه التغيرات تحدث بصورة مستمرة، فإذا كان لدينا مادتين كيميائيتين أو أكثر في حالة اتزان، فإن هذا يعنى أنه توجد عمليات اتعكاسية تؤدى إلى تحول هذه المواد فيما بينها.

وإذا افترضنا أن لدينا تفاعلا انعكاسيا كما في المعادلة التالية:  $A_2(g) + B_2(g)$   $\longrightarrow$  2 AB (g)

فإنه يمكن قراءة المعادلة من اليمين إلى اليسار وهو التفاعل العكسى أو من اليسار إلى اليمين وهو التفاعل الطردى، وفى حالة خلط المادتين A2، B2 معا، فإنه سرعان ما تنتج المادة AB، على حين أنه إذا بدأنا بالمادة AB فى حالة نقية، فإنها سرعان ما يحدث لها بعض التفكك مكونة المادتين B2، A2.

وعند الوصول إلى حالة الانزان تصبح تركيـزات جميع المواد ثابتة (المواد المتفاعلة والمواد الناتجة) بغض النظر عن الطريقـة التى بدأنا بها التفاعل، سـواء بالمواد المتفاعلة أو بالمواد الناتجة، والسبب فى ذلك ـ كما ذكرنا من قـبل ـ أن معدل التفاعل الطردى يصبح مساويا لمعدل التفاعل العكسى عند حالة الانزان، وليس بسبب توقف جميع التفاعلات.

ويوضح (شكل ٩ \_ ١) رسـما بيــانيا لنتائـج تجربة وصل النظام فـيها إلــى حالة الانزان بعد مدة زمنية معينة.



(شکل ۱.۹)

## تغير معدل سرعة التفاعل الطردى والعكسى مع الزمن في تفاعل يستمر حتى يصل إلى حالة اتزان.

وإذا اعتبىرنا أن كلا من التفاعل الطردى والتفاعل العكسى يحدث طبـقا لفوانين الكيمياء الكيناتيكية في خطوة واحدة، فإنه بمكن التعبير عن معدل سرعة كل منهما على النحو التالى:

 $k_f \, [A_2] \, [B_2] = (R_f)$  معدل سرعة التفاعل الطردى  $k_f \, [AB]^2 = (R_f)$  كمعدل سرعة التفاعل العكسى

وعند حدوث الاتزان الكيميائي فإن معدل سرعة التفاعل الطودي والتفاعل  ${\rm k_f}\,[{\rm A_2}]\,[{\rm B_2}]={\rm k_f}\,[{\rm AB}]^2$ 

وبإعادة ترتيب المعادلة تصبح

 $\frac{K_f}{K_r} = \frac{[AB]^2}{[A_2][B_2]}$ 

حيث القوس [ ] يعبسر عن التركيز وع k يعبر عن ثابت معمدل التفاعل الطردى، ولم يعبر عن ثابت معمل التفاعل العكسى.

وحيث إن كلا من  $k_r$  ،  $k_f$  له قيمة ثابتة عند درجة الحرارة الثابتة والضغط الثابت الذى يحدث عندهما التـفاعل، فإن  $\frac{K_f}{K_r}$  يعتبر ثابتـا ويرمز له بالرمز K ويسمى بثابت الاتزان.

]°11

$$\mathbf{K} = \mathbf{k_f} / \mathbf{k_r}$$
 of  $\mathbf{k}_r$  .  $\mathbf{K} = [\mathbf{AB}]^2 / [\mathbf{A_2} \mathbf{I} \mathbf{B_2}]$ 

وكما أسلفنا أنه بالرغم من ثبات القسيمة العمددية لثابت الانزان K، عند درجة الحرارة الواحدة، إلا أنه يوجمد عدد لانهائي من التركيزات التي تؤدى إلى أنظمة متزنة لنفس التفاعل.

وإذا كتبنا التفاعل العكسى بحيث تصبح المواد المتنفاعلة هي المواد النائجة في التفاعل أي:

$$2 \text{ AB (g)} \longrightarrow Ag_2(g) + B_2(g)$$

فإن ثابت الاتزان الجديد K' يصبح مقلوب ثابت الاتزان السابق K = 1/k'

ويمكن التعبير عن تركيز المواد المتفاعلة والمواد الناتجة في التفاعل بأسلوب يختلف من نظام إلى آخر، فمسئلا يمكن التحبير عن التسركينز بالطريقة المعتمادة (مولارى أو مولالى)، أو عن طريق الضغط كما في حالة الغازات (بوحدات الجو). ويمكن إيجاد علاقة تربط بين ثابت الاتزان وتركيز المواد بالطريقة العادية ويرمز للثابت بالرمز ما، أو يرمز له بالرمز ما عند التعبير عنه بالضغط.

ويمكن بيان ذلك بالأمثلة التالية: إذا بدأنا تفاعلا بين واحد مول لكل لتر من (PCl<sub>3</sub> (g) وواحد مول لكل لتر من (Cl<sub>2</sub> (g) في إناء صغلق عند درجة حرارة ٢٢٧ سلزيوس، ثم تركنا التفاعل مدة من الزمن حتى يصل إلى حالة الانزان، أي لا يكون هناك تغيير في تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة من التفاعل، فإن معادلة التفاعل تصبح كما يلى:

$$PCl_3(g) + Cl_2(g) \longrightarrow PCl_5(g)$$

وعند حــالة الاتزان وجد أن تركيــز كل من PCl<sub>3</sub> ، وCl<sub>2</sub> ، هو ۲۰٫۰ مول لكل لتر ، وبذلك يكون تركيز PClg عند الاتزان هو ۰٫٤۸ مول لكل لتر .

 $K = \frac{[PCl_5]}{[PCl_3] [Cl_2]} = \frac{0.48 \text{ M}}{(0.52) (0.52)} = 1.78 \text{ M}^{-1} \text{ (L mol}^{-1}\text{)}$ 

أما إذا بدأنا التفاعل باستخدام تركيزات مختلفة من كل من (Cl<sub>2</sub>(g) , و(PCl<sub>3</sub>(g) فإن قيمة الله ينتج من (PCl<sub>5</sub>(g) ستكون مختلفة عن القيمة السابقة مع ملاحظة أن قيمة ثابت الانزان K ستظل ثابة في حدود الخطأ التجربي.

وهناك مثال آخر لتفاعل متزن أجراه العالمان فتيلور، وفكرست، عام ١٩٤١، وهو تفاعل غاز الهدروجين مع اليود لتكوين يوديد الهدورجين.

$$H_2(g) + I_2(g) = 2 HI(g)$$

وقد وجد أن قيمة ثابت الانزان K<sub>C</sub> لهذا النظام عند ٤٢٥ هو ٥٥,١٥ وليست لها وحده.

$$K_c = [HI]^2 / [H_2] [I_2]$$

وهناك أيضا مـثال ثالث، وهو تفكك غـاز ثانى أكسيــد النتروچين N2O4 طبقا للمعادلة التالية:

$$N_2O_4(g) = 2 NO_2(g)$$

ووجد أن ثابت انزان هذا التفاعل عند ۲۲۷ ً هو ۴٫۷ × <sup>۳-۱</sup> مول/ لتر، ويعبر عنه بما يل<sub>د</sub>ر:

$$K_c = [NO_2]^2 / [N_2O_4]$$

ويتضح من الامثلة السابقة أن مقدار قيمة ثابت الانزان يعطى دلالة واضحة على موقع الانزان، فإذا كانت قسيمة ثابت الانزان كبيرة نسبيا، دل ذلك على أن تركيز المواد الداخلة في التفاعل عند حمالة الانزان، صغير جدا، ويبدو ذلك وكمان التفاعل الطردى يسير في اتجاه واحد تقريبا.

أما إذا كانت قيمة ثابت الانزان صغيرة جدا، فإن هذا يعنى أن تركيز المواد الناتجة في التفاعل صغير جدا عند حالة الانزان، وبيدو كما لو كان التفاعل العكسى يحدث في اتجاه واحد.

وعندما تكون قيمة ثابت الاتزان حول الوحدة، فإن هذا يعنى أن تركيزات كل من المواد الداخلة في التضاعل والناتجة منه تكاد تكون متساوية، ولها قيم محسوسة يمكن قياسها كميا.

ومن الملاحظ أن الأمثلة السابقة تضمنت تفاعلات تمت جميعها في وسط واحد، وهو الوسط الغازى، ويذلك كانت جميع المواد المتفاعلة والنباتجة متجانسة معا، ولذلك يعرف هذا النوع من التفاعلات باسم التفاعلات المتجانسة -Homogeneous Reac" "tions.

140

### الاتزان الكيميائي في الأنظمة غير المتجانسة:

هناك نوع آخر يعرف باسم التفاعــلات غير المتجانسة -Heterogeneous Reac عن المتحافظة عن التفاعل، بعضها عن (tions في ملا الحالة تختلف المواد المتفاعلة، والمواد الناتجة في التفاعل، بعضها عن بعض في حالاتها الفيزيائية، وعادة ما يتم الاتزان في مثل هذه الحالات في نظام مغلق.

وفيما يلى بعض أمثلة لحالات الاتزان في بعض التفاعلات الكيميائية غير المتحانسة:

#### مثال (١):

يؤدى التكسير الحرارى لكربونات الكالسيوم إلى حدوث انزان بين مسادة صلبة، وهى كربونات الكالسيوم فى ناحية من التفاعل، وبين غساز وهو غاز ثانى أكسيد الكربون، ومادة صلبة أخرى هى أكسيد الكالسيوم فى السناحية الأخرى من التفاعل، وذلك طبقا للمعادلة التالية:

$$Ca CO_3(s) = Ca O(s) + CO_2(g)$$

مثال (٢):

اختزال ثانى أكسيد الكربون، وهو غاز بواسطة الكربون (جمرافيت)، وهو مادة صلبة لتكوين غاز أول أكسيد الكربون.

$$CO_2(g) + C_{(graphite)} \longrightarrow 2 CO$$

وجدير بالذكر أنه عند كستابة معادلة ثابت الاتزان فى حالة السفاعـــلات غيــر المتجانســـة، فإن تركيز المواد الصلبة يعــد معادلا للوحـدة، فمـــثلا ثابت الاتزان فى حالة المثال الأول الخاص بالتكسير الحرارى لكربونات الكالسيوم يعبر عنه كما يلى:

$$K_c = [CO_2] [CaO] \ / [Ca CO_3]$$
 
$$K_c = [CO_2] \hspace{1cm} \text{if } \mathcal{S}^1$$

كذلك يعبر عن ثابت الاتزان للمثال الثاني

$$K_{\rm C} = {\rm [CO]^2/\,[\,CO_2]\,[C]}$$
 لا  $K_{\rm C} = {\rm [CO]^2/\,[\,CO_2]}$  نان نا

وتمثل حالات الانزان السابقة بعض نضاعلات الانزان الكيمسيائية، وهناك أمثلة أخرى لحالات انزان طبيعية (فيزيائية) لا يحدث فسيها تغير كيميائي، ومثال ذلك الانزان بين سائل ما مثل الماء، وبخاره المشبع كما يلى:

$$H_2O(I)$$
  $\longrightarrow$   $H_2O(g)$ 

كذلك الانزان الطبيعى بين راسب إحدى المواد وبدين محلولها المشبع مثل الانزان بين كبريتات الكالسيوم وبين محلولها المشبع في الماء.

ويعبر عادة عن ثابت الانزان بالتركيز عK، ولكنه في حالة اشتراك غاز في حالة الانزان يعبـر عنه بالضغط K<sub>p</sub>، ولذلك فإن ثابت الانزان فــي حالة التكسيـر الحرارى لكربونات الكالسيوم يعبر عنه بالضغط الجزئي لغاز ثاني أكسيد الكربون:

$$K_p = P_{CO_2}$$

## العلاقة بين K<sub>c</sub>، و K<sub>D</sub>،

وهناك علاقـة بُسيطة بين ثابـت الاتزان المعبر عنه بـالضغط ۴<sub>p،</sub> وثابت الاتزان المعبر عنه بالتركيز ۴۸، ويمكن استنباطها كما يلي:

> إذ فرضنا أن التفاعل التالى تفاعل تام الاتزان aA + bB \_\_\_\_\_\_ cC + dD

وأن المواد الداخلة فى التفاعل (A, B) والناتجة منه (C, D) موجودة جميعها فى حالتها الغازية، فإنه يمكن التعبير عن ثابت الاتزان K<sub>o</sub> بالمعادلة التالية:

$$K_p = P_C^c \times P_D^d / P_A^a \times P_B^b$$

وإذا اعتبرنا أن كل واحد من هذه الغمازات يسلك سلوكما مشاليا، فمإنه يمكن استخدام المعادلة العامة للغازات المثالية وهي:

$$PV = nRT$$

حيث T ،R ،V ،P هي الضغط والحجم، والشابت العام للغنازات، ودرجة الحرارة المطلقة على الترتيب، وn تساوى عدد الجرامات الجزيئية المستخدمة. ويتضح من هذه المعادلة أنه يمكن التعبير عن قيمة الضغط P كما يلى:

$$P = \frac{n RT}{V} = \frac{n}{V} RT$$

وَمَا أَن  $\frac{n}{V}$  تعبر عن التركيز بالمول لكل لتر ، فإنه بمكن القول بأن :  $P_A = [A]~RT$  ،  $P_R = [B]~RT$ 

1AV

$$P_C = [C] RT \cdot P_D = [D] RT$$

وبالتعويض بهذه القيم في معادلة ثابت الاتزان المعبر عنه بالضغط نجد أن:

$$\begin{split} K_p &= \frac{[C]^c \, (RT)^c \times [D]^d \, (RT)^d}{[A]^a \, (RT)^a \times [B]^b \, (RT)^b} \\ &= \frac{[C]^c \, [D]^d}{[A]^a \, [B]^b} \quad (RT)^{(c+d) - (a+b)} \\ &: (A)^a \, (B)^b \, (RT)^b \, (RT)^$$

$$K_{C} = \frac{[C]^{c} [D]^{d}}{[A]^{a} [B]^{b}}$$

$$\Delta n = (c + d) - (a + b)$$
 أن أن وإذا اعتبرنا أن

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$
 فإن

بحيث يعبر عن الفسخوط الجزئية بوحدات الجو، ويعبر عن الشركيزات بالجرمات الجزيئية لكل لتر، وعن درجـات الحرارة بالوحـدات المطلقة ويسـتخـدم الثابت الـعام للغارات:

$$R = 0.08206$$
 L - atm / mol - °K

وبتطبيق العلاقة بين كل من  $K_{
m p}$  على بعض التفاعلات الـخازية مثل تفاعل انحلال خامس كلوريد الفوسفور .

$$PCl_5(g) \longrightarrow PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

$$K_{\mathbf{p}} = K_{\mathbf{c}} (RT)^{+1} \qquad \qquad :$$

أما في حالة تفاعل الهدروچين مع النتروچين لتكوين النشادر:

$$3 H_2(g) + N_2(g) = 2 NH_3(g)$$

$$K_{D} = K_{C} (RT)^{-2} \qquad \therefore$$

على حين أن تفاعل تكوين يوديد الهدروجين

$$H_2(g) + I_2(g) = 2 HI(g)$$

مهر، أى أنه 
$$K_n = K_c$$
 تغيير في عدد الجزيئات في طرفي المعادلة ...

#### الاتزان الكيميائي في الأنظمة السائلة:

يعد التفاعل بين الكحول الإثيلى وحـمض الخليك لتكوين أسيتات الإثيل والماء، مثالا جيدا لعملية الاتزان في الأنظمة السائلة.

وقد وجد عمليا أنه عند إجراء هذا التفاعل، نصل إلى حالة الاتزان عندما يتحول ثلثي المواد المتفاعلة إلى أسيتات الإثيل والماء. ولتسمين ثابت الاتزان لهذا التفاعل نفرض أننا بدأنا بتسركيز مساو للوحدة من كمل من الكحول وحمض الخليك، وبدلك يصبح التركيز المتبقى من كل منهما عند حالة الاتزان مساويا ١ - ٢٠ على حين يصل تركيز

كل من أسيتات الإثيل والماء عـند حالة الانزان إلى الثلثين ( ٣٠٠)، ويذلك يصبح ثابت الانزان لهذا التفاعل:

$$K_c = (\frac{2}{3})^2 / (1 - \frac{2}{3})^2 = 4$$

وباستخدام هذه القيمة لشابت الاتزان، يمكن تعيين حالة الاتزان عند استخدام أى كميات أخسرى من الكحول والحمض، ومثال ذلك إذا فرضنا أننا استخدمنا ٤ جرامات جزيئية من الحمض مع واحد جرام جزى، من الكحول، فإننا يمكننا بهذه الطريقة حساب كمية الكحول التي تتحول في هذا التفاعل إلى أسيتات الإثيل كما يلى:

$$K_c = \frac{\text{[ethylacetate] [Water]}}{\text{[acetic acid] [ethyl alcohol]}}$$
 نأ لج

إذا فرضنا أن x هي كميــة المادة المتفاعلة من كل من الحــمض والكحول لتكوين الاستر والماء.

$$C_2H_5 OH + CH_3 COOH \longrightarrow CH_3 COO C_2H_5 + H_2O$$
 .:

$$\therefore K_{C} = \{x\} [x] / \{1 - x\} [4 - x] = 4$$

ومنها يمكن حــساب x، وهي الكمية التى تفــاعلت من الكحول الإثيلي لتكوين الإستر والماء.

111

ويلاحظ أن أى ريادة فى تركيز المواد المتفاعلة سوف يدفع التنفاعل الطردى إلى البمين، أى يزيد من تكوين الإستر، كذلك فيإن سحب أى من المواد الناتجة من التفاعل مثل الماء سيودى إلى زيادة التفاعل الطردى وزيادة تكوين الإستر، ولهذا فيإن تفاعلات الاسترة التى من هذا النبوع تجرى عبادة فى وجود مبادة ماصة للمباء، مثل حمض الكبريتيك أو غاز كلوريد الهدروچين للحصول على أكبر قدر من الإستر.

### تفكك هدرات الأملاح:

إذا أخذنا كبريتات النحاس المتبلورة التي تحتوى جزيئاتها على خمس جزيئات من ماء التبلور، مثالا لتفكك الهدرات، فإنه عند تسخينها تتحول أولا إلى كبريتات النحاس ثلاثية الهدرات، ثم إلى أحادية الهدرات. وأخيرا، تفقد ماء التبلور كلية، وتتحول إلى كد نات النحاس اللامائية.

Cu SO<sub>4</sub>. 5 H<sub>2</sub>O 
$$\longrightarrow$$
 Cu SO<sub>4</sub>. 3 H<sub>2</sub>O + 2 H<sub>2</sub>O  
Cu SO<sub>4</sub>. 3 H<sub>2</sub>O  $\longrightarrow$  Cu SO<sub>4</sub>. H<sub>2</sub>O + 2 H<sub>2</sub>O  
Cu SO<sub>4</sub>. H<sub>2</sub>O  $\longrightarrow$  Cu SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O

 $Cu SO_4$ . 5  $H_2O = Cu SO_4$ . 3  $H_2O + 2 H_2O$ 

فإنه عند حالة الاتزان:

$$K_p = \frac{PCu SO_4 . 3 H_2O \times P^2 H_2O}{PCu SO_4 . 5 H_2O}$$

ونظرا لأن كلا من Cu SO<sub>4</sub>. 3 H<sub>2</sub>O، و Cu SO<sub>4</sub>. 5 H<sub>2</sub>O مواد صلبــة، فإن ضغطها البخارى يساوى الوحدة، وبذلك تصبح

$$K_p \propto P^2 H_2 O$$

ويبــدو من ذلك أنه عند درجة حــرارة معــينة يبجب أن يكون هناك ضغط مــعين لبخار الماء؛ حتى تحدث حالة الانزان.

وتساعد هذه النتيجة على فهم ظاهرة التزهر "Efforescence"، وظاهرة التميع "Deliquescence"؛ وذلك لأنه إذا كان ضغط بخار الماء في الجو المحيط بالهدرات أقل من ضغط الشفكك، فإن الهدرات تفقد ما بها من ماء التبلور، وتحدث بذلك ظاهرة التزهر.

أما إذا كـان صغط بخار المـاء فى الجو عند درجة حــوارة معينة أعــلى من ضغط تفكك الهدرات، فإن الهدرات سوف تمتص جزءا من الماء فى الجو وتحدث بذلك ظاهرة التميم.

### مبدأ لوشاتلييه Le Chalelier's Principle.

قدم لوشاتليه هذا المبدأ عام ١٨٨٤، وهو مبدأ يوضح مدى التغير الذى قد يطرأ على نظام ما في حالة انزان، عند وقوع مؤثر ما على هذا التفاعل، مثل تغير الضغط أو درجة الحرارة أو أى تغير في تركيز إحدى المواد الداخلة في التفاعل أو الناتجة منه.

وينص مبدأ لوشاتليه على أنه اإذا أثر مؤثر خارجى على نظام ما فى حالة اتزان، فإن هذا النظام يعمل من مساره لتقليل أثر هذا المؤثر أو لإزالة أثره والمعودة إلى حالة الاتزان».

ويساعمه مبدأ لوشاتليميه على التنبؤ كميا بتأثير التغير في درجمة الحرارة أو في الضغط، وكذلك بتأثير التغير في تركيز المواد في وسط التفاعل على حالة الانزان.

ويبدو تأثير التغير فى تركيـز المواد فى وسط التفاعل واضحا فى المثال التالى الذى يتضمن تفاعل غاز الكلور مع ثالث كلوريد الفوسفور لتكوين خامس كلوريد الفوسفور . PCl<sub>5</sub>(g) + PCl<sub>5</sub>(g)

فإنه بمجرد إضافة كمية ما من خامس كلوريد الفوسفور إلى وسط التفاعل، فإن معدل سرعة تفاعل التفكك وهـو التفاعل العكسى يزداد، وتزيد كمسية كل من الكلور وثالث كلوريد الفوسفور حتى يصل النظام إلى حالة انزان جديدة أخرى.

## تطبيق مبدأ لوشاتلييه على الاتزانات الفيزيائية:

#### أ- تأثير درجة الحرارة،

نأخذ على سبيل المثال ذوبان مادة ما فى سائل، وللراسة تأثير درجة الحرارة على عملية الذوبان، يجب أن نعرف أولا ما إذا كان ذوبان الماء يصحبه امتصاص أو انطلاق قدر من الحرارة؛ لأن ذلك سوف يحدد تأثير درجة الحرارة على عملية الذوبان.

فإذا كــان ذوبان المادة في المذيب يصحــبه انطلاق قدر من الحــرارة كمــا في حالة ذوبان هدروكــــيد الكالسيــوم أو خلات الكالسيــوم في الماء، فإن ارتفاع درجــة الحرارة سوف يقلل من ذوبان المادة في المذيب.

191

وعلى العكس من ذلك، إذا كان ذوبان المادة فى المذيب يصحبه امتصاص قدر من الحرارة كمما فى حالة ذوبان نترات البـوتاسيوم فى الماء، فإن زيادة درجــة الحرارة سوف تزيد من ذوبانية المادة فى المذيب.

أما إذا كان الاتزان بين غاز ذائب في سائل ما، فإن رفع درجة الحرارة سوف يقلل من ذوبان النساز ، على حين أن خفض درجة الحرارة سموف يساعمد على زيادة ذوبان الغاز في السائل.

## ب- تأثير الضغط:

فى حالة الانزان المتعلق بذوبان غاز فى ســـائل، فإن زيادة الضغط سوف تزيد من ذوبان الغاز، على حين أن تخفيف الضغط سوف يقلل من ذوبان الغاز فى السائل.

أما في حالة ذوبان مادة جامدة في سائل، فإن زيادة الضغط سوف تزيد من ذوبان المادة إذا كان ذوبان للحاد إذا كان ذوبان المادة إذا كان ذوبان المادة في السائل يؤدى إلى تقص في حجم المحلول. أما إذا كان ذوبان المادة في السائل يؤدى إلى حدوث زيادة في الحجم، فإن زيادة الضغط سوف يكون لها تأثير عكسى، أي يقلل من ذوبان المادة في السائل.

## تطبيق مبدأ لوشاتلييه على الاتزانات الكيميائية:

## أولا - تأثير درجة الحرارة،

أ- التأثير على الاتزان الكيميائي في التفاعلات الطاردة للحرارة:

من أمـثلة هذه التفــاعــلات تفاعل غــاز الهدروچين مع غــاز النتــروچين لتكوين النشادر .

$$N_2(g) + H_2(g) = 2 NH_3(g) \Delta H = -92 KJ$$

وتتميز مثل هذه التفاعــلات بأن حرارة تفاعلها تكون سالبة (ΔH" < 0)، ويمكن إعادة كتابة التفاعل السابق كما يلي:

$$N_2(g) + 3 H_2(g) = 2 NH_3(g)$$
  $\Delta H = 92 KJ$ 

وطبقا لمبدأ لوشاتسلييه فإن هذا التفاعل الطارد للحرارة يتأثر بتسغير درجة الحرارة، فإذا انخفسضت درجة الحرارة تزاح حالة الانزان في الاتجاه الذي تنبعث فسيه الحرارة، أي تزيد كمية النشادر المتكونة في التفاعل، وعلى العكس من ذلك فإن ارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة مسعدل التسفاعل العكسى وتفكك جسزء من النشادر. ونظرا الان غازي الهدروچين والنتروچين لا يتفاعـــلان معا إلا بعد تسخينهما لدرجة حرارة مــعقولة، فقد تبين أن أنسب درجة حرارة لتكوين النشادر هي نحو ٥٥٠ مـــلزيوس وتحت ضغط ٢٠٠ جو للحصول على نسبة ١٢٪ من النشادر.

## ب- التأثير على الاتزان الكيميائي في التفاعلات الماصة للحرارة:

ومن أمثلة هذه التفاعلات انحلال كربونات الكالسيوم إلى أكسيد الكالسيوم وثانى أكسيد الكربون.

$$Ca CO_3(s) \longrightarrow Ca O(s) + CO_2(g)$$
  $\Delta H = + 158 \text{ KJ}$ 

وطبقا لمبدأ لوشاتلييه فإن زيادة درجة الحراة فى هذا التفاعل يزيد من الطاقة المتاحة لإجراء الانحلال، وبالتالى تزاح حالة الاتزان إلى جهة اليمين، أى يزيد تكوين غاز ثانى أكسيد الكربون، وبمعنى آخر يزداد انحلال كربونات الكالسيوم.

ويمكن تلخيص تأثير درجة الحرارة على حالات الانزان الكيميائي بأنه في حالة التفاعلات الطاردة للحرارة، يؤدى رفع درجة الحرارة إلى إزاحة الانزان من اليمين إلى البسار، على حين يؤدى خفض درجة الحرارة إلى إزاحة الانزان من اليسار إلى اليمين.

أما فى حالة التفاعلات الماصـة للحرارة، فإن رفع درجة الحرارة يؤدى إلى إزاحة الاتزان من اليسار إلى اليمين، ويؤدى خفضها إلى إزاحة الاتزان من اليمين إلى اليسار.

## ثانيا - تأثير الضفط،

للتعرف على مدى تأثير الضغط على الاتزان الكيميائي، يلزم معرفة ما إذا كان التعرف على مدى تأثير الضغط على الاتزان الكيميائي، يلزم مصحوبا بزيادة في الحجم، أى أن عمد مولات المواد الغمائية الناتجة من التضاعل يكون أكثر من عدد مولات المواد الداخلة فيه، فإن الزيادة في المضغط الكلى سوف تؤدى إلى إزاحة حالة الاتزان من ناحية الميين إلى ناحية اليسار.

أما عندما يكون التـفاعل مصحوبا بنقصان فــى الحجم، أى أن عدد مولات المواد الغازية النائجة من التفاعل يكون أقل من عــدد مولات المواد الداخلة فيه، فإن الزيادة فى الضغط الكلى تؤدى إلى إزاحة حالة الاتزان من ناحية اليسار إلى ناحية اليمين.

وإذا أخذنا مثالا لذلك التفاعل الخاص بتكوين النشادر 
$$N_2\left(g\right) + 3~H_2\left(g\right)$$
 2  $N_3\left(g\right)$ 

نجد أن عدد مولات النشادر الناتجة (٢)، أقل من حماصل جمع مولات الهدروچين والنسروچين (٣ + ١ = ٤)، أى أن التفاعل يحدث مع نقصان فى الحجم. ويترتب على ذلك أن زيادة المضغط الكلى يتسبب فى إزاحة حالة الاتزان إلى الناحية التى يقل فيسها الحجم إلى ناحية اليمين التى تتكون فيها النشادر، ولهذا فإن تحضير النشادر صناعيا يتم دائما تحت ضغط ٢٠٠ جو.

## ثالثا - تأثير التركيز أو الضفوط الجزئية هي الواد الفازية،

إذا أضيف إلى تفاعل مــتزن كمية من إحدى المواد الناتجة فى هــذا التفاعل، فإنه يحدث بعض الاختــلال فى حالة الانزان ويزاح الانزان ناحية اليسار ــ كــما سبق ذكره ــ فى حالة تفاعل تكوين خامس كلوريد الفوصفور.

أما في حالة التفاعلات التي تدخل فيها أو تنتج منها غازات، فإن ريادة الضغط الجزئي لإحمدي المواد التاتجة سوف يزيح حالة الانزان من اليمين إلى اليسار، وإذا راد الضغط الجزئي لإحدى المواد الداخلة في التضاعل، فإن حالة الانزان سوف تزاح من اليمين.

ويمكن تمثيل ذلك بتسفاعل الكربون مع ثانى أكسسيد الكربون لتكوين أول أكسسيد الكربون.

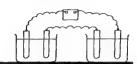
$$C(s) + CO_2(g) \longrightarrow 2CO(g)$$

فإن إضافة أول أكسيد الكربون إلى التـفاعل يؤدى إلى إزاحة التفاعل إلى اليسار، وبالتالى يقل اختزال ثانى أكسيد الكربون، على حين أن إضافة قليل من غاز ثانى أكسيد الكربون إلى التفـاعل المتزن يزيح التفـاعل ناحية اليـمين، أى إلى تكوين مزيد من أول أكسيد الكربون فتزداد عملية اختزال ثانى أكسيد الكربون.

# الباب الماشر

## الاتزان الايوني

#### Ionic Equilibrium



است عرضنا في السباب السابس أساسيات الاتزان الكيميائي في الأنظمة المتواجدة في حالة اتزان. وقد ثم التركيز على الاتزانات المتسجانسية في الحالة الغازية، أو غير المتجانسة في الاتزانات بين المواد الصلبة والمواد الغازية.

ويلاحظ أنه في أغلب الحالات التي تمت دراستها كانت المواد الداخلة في التفاعل أو الناتجة منه، في صورة جزيئات غير متأينة. ونظرا لأن أغلب الاتزانات الكيميائية التي تحدث في أوساط المحاليل المتجانسة تكون في صورة متأينة، ولها تطبيقاتها الهامة في الحياة العملية، بالإضافة إلى أنه في حالات أخرى تكون هذه الاتزانات في أوساط غير متجانسة مثل حالات ذوبان الأملاح في المحاليل المشبعة، والتي يكون فيها الاتزان بين الأيونات وبين الأملاح الصلبة، ولها هي الاخرى استخدامات وتطبيقات عملية وصناعية عديدة، فقد أفرد هذا الباب لتطبيق أساسيات الاتزان الكيميائي على الأنظمة المتزنة التي تشتمل على جزيئات، وأبونات، ومواد صلبة في المحاليل المائية.

وتنقسم المحاليل الإلكتروليتية إلى قسمين: يسمى الأول منهما بالمحاليل الإلكتروليتية القوية "Strong Electrolytes" ، ويسمى القسم الثاني منهما باسم المحاليل الإلكتروليتية الضعيفة "Weak Electrolytes".

وتتصير للحاليل الإلكتروليتية القوية بأنسها محاليل أصلاح تتفكك تفكك كالله على الماء ويترتب على ذلك أنه لا تكون هناك حالة انزان في هذه المحاليل، خاصة في التركيزات التقليدية في أغلب العمليات الكيميائية، ومع ذلك فقد دلت بعض المبحوث الحديثة عملي أن هناك بعض الاتزانات في مثل هذه المحاليل عندما تزداد تركيزات الأملاح فيها، ولكن مثل هذه المحاليل المركزة ليست محل الدراسة في هذا الباب.

أما بالنسبة للـمحاليل الإلكتروليتية الضحيفة فهى تتكون من محـاليل أملاح غير مناينة تأينا كاملا فى الماء، وبذلك توجد حالات انزان كثيرة فى مثل هذه المحاليل.

ومن أمشلة الإلكتروليــتات القــوية التى تتأين تأينا كــاملا فى المحــاليل، كلوريد الصــوديوم NaCl، وحــمض الكبـــريتــيك H2SO<sub>4</sub>، وحــمض النــتــريك HNO<sub>3</sub>، وهدروكسيد الصوديوم NaOH.

أما الإلكتروليـتات الضعيفة التى لا تتـأين تأينا كاملا فى المحاليل فيـمكن تمثيلها ببعض الأحـماض العضويـة مثل حمض أسيـتيك CH<sub>3</sub> COOH، أو ببعض القـواعد الضعيفة مثل هدروكسيد الأمونيرم NH<sub>4</sub>OH.

وعــادة مــا تتم دراســة الانزان الأيونى بجــمع الانزانات الأيونيــة فى الأوســاط المتجانسة معا فى مجموعة واحدة، وجمع الانزانات الأخرى غير المتجانسة فى مجموعة ثانية وحدها.

## الاتزان الأيوني المتجانس Homogeneous Ionic Equilibrium.

تشتمل هذه المجموعة على الاتزانات الناتجة من:

- ١ \_ تأين الأحماض الضعيفة في المحاليل.
  - ٢ \_ تأين القواعد الضعيفة في المحاليل.
    - ٣ .. تأين الماء والرقم الهدروچيني.
      - ٤ .. تأثير الأيون المشترك.
        - ٥ \_ الدلائل.
        - ٦ \_ المحاليل المنظمة.
    - ٧ \_ التميؤ أو التحلل المائي للأملاح.

## الاتزان الأيوني غير المتجانس:

تتضمن هذه المجموعة الانزانات الناتجة من ذوبان الأملاح الصلبة في محاليلها المشبعة، وحدوث حالة من الانزان بين الايونات الذائبة وبين الملح السصلب غير الذائب في صورته الجنزيئية. ومن الطبيعي أن نستعرض هنا ما يسمى بحاصل الإذابة وتأثير الايون المشترك والرقم الهدووجيني على ذوبان هذه الأملاح وحالات انزانها.

## الاتزان الأيونى المتجانس

## ١. تأين الأحماض الضعيفة في المحاليل المائية،

توجد الأحساض على عدة صور، فمنها ما يكون في صورة غازية مثل كلوريد الهدروچين، ومنها ما يكون في صورة سائلة مثل حمض النتريك وحمض الكبريتيك وحمض أسيتيك، ومنها أيضا ما يوجد في صورة صلبة مثل حمض البنزويك وحمض السنريك.

ولن نتعرض هنا لتعريف الحمض من وجهات النظر للختلفة لبعض العلماء مثل «أرهينيوس»، و«لاورى»، و«برونشـند»، أو الاكسدة أو الاختـزال، ولكننا سنركز على تأين الأحماض الضعميفة في للحاليل، وتعطى حالات انزان بين أيوناتها وبين جزيئاتها غير المتأينة.

وجدير بالذكر أن بعض هذه الأحماض تتأين في الماء لتسعطى انزان أيونى واحد كما في حالة حسمض أسيتيك، ويعطى بعضها الآخر عسدة انزانات أيونية، مثل حمض الكبريتيك الذى يعطى انزانان، وحمض الفوسفوريك الذى يعطى ثلاثة انزانات. وعادة ما تسمى هذه الاحماض التى تعطى أكثر من انزان واحد فى محاليلها، باسم الاحماض عديدة البروتون، أو عديدة القاعدية وستناول دراستها فيما بعد.

أما بالنسبة لحمض ضعيف مثل حمض أسيتيك، فإنه يتأين في الماء طبقا للمعادلة ا التالية:

CH<sub>3</sub> COOH + H<sub>2</sub>O H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + CH<sub>3</sub> COO

حيث H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> هو أيون الهدرونيوم، و"CH<sub>3</sub> COO هو أيون الأسيتات، ويمكن تبسيط المعادلة السابقة كما يلي:

CH<sub>3</sub> COOH + CH<sub>3</sub> COO

ويمكن التعبير عن حالة الاتزان كما يلي:

 $K_a = \frac{[H^+] [CH_3 COO^-]}{[CH_3 COOH]}$ 

ويمكن استبدال معادلة حمض أسيتيك بمعادلة عامة لكل حمض ضعيف (HA)، حيث إن مشل هذه الأحماض لا تتأين تأينا كاملا في المحاليل الماثية، وإنما يسقى الجزء الأكبر منها على هيئة جزيئات غير متفككة أو غير متاينة، وبذلك تصبح المعادلة:

190

وبتطبيق قانون فعل الكتلة على حالة الانزان الأيونى للحمض نحصل على ثابت انزان الحمض (Ka) كما يلي:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

وإذا فرضنا أن تركيز الحمض الابتدائى هو (Ca) فإن الجزء غير المتأين المتبقى من الحمض وهو [HA] يمكن حسابه كما يلى:

$$[HA] = Ca - [H^{+}]$$

ونظرا لأن تركيز أيون الهدروچين يساوى تركيز أيون الأسيتات أو أيون الحمض، أى أن: [+H] = [A]

فإنه يمكن إعادة كتابة المعادلة السابقة (معادلة Ka) على الوجه التالى:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{[Ca - H^+]}$$

وفى حالة الأحماض الضعيفة تكون قيمة الثابت (Ka) صغيرة نسبيا وبذلك بمكن إهمال قيمة [H<sup>+</sup>] لصغرها بالنسبة للتركيز الأصلى للحمض وتصبح المعادلة كما يلى:

$$K_a = [H^{\dagger}]^2 / Ca$$
  
 $[H^{\dagger}]^2 = K_a Ca$ 

 $[H^{+}]^{2} = K_{a} Ca$  نای آن  $[H^{+}] = \sqrt{K_{a} Ca}$  .:

وتستخدم هذه المعادلة فى حساب ما يسمى بالرقم الهدروچينى (pH) الذى ستتم دراسته من خلال تأين الماء.

## ۲ـ تأین الماء K<sub>w</sub>:

من المعروف أن الماء النقى ردىء التوصيل للتيار الكهربائى، بما يدل على أن تأين الماء ضعيف جدا، وأن عدد الأيونات الناتجة قـليل جدا. وإذا افترضنا أن جـزيئات الماء تتأين إلى أيونات هدروچين وأيونات هدروكسيد فإنها توجد فى حالة اتزان بـعضها مع بعض كما يلى:

# $K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$

ونظرا لضعف تأين الماء، فإن تركيز جـزيئات الماء غير المتأينة [H<sub>2</sub>O] يكاد يكون ثابتا، وبذلك يمكن صياغة المعادلة السابقة على الوجه التالمي:

$$K_W = K [H_2O] = [H^+][OH^-]$$

ويسمى (Kw) بثابت تأين الماء، وقيمته نحو ۱٫۰ × ۱۰<sup>-۱۶</sup> عند درجة ۴٥س. وهذه القيمة تم حسابها من قسيمة (K) عند ۶۵س وقيمتها ۱٫۸ × ۱<sup>۲۱</sup>، وقيمة تركيز [H<sub>2</sub>Q] عند نفس الدرجة نحو ۵۰٫۰ مول لكل لئر .

وتعتمد قيمة (Kw) على درجة الحرارة، وتتغـير بتغيرها. وإذا اعتــبرنا أن تركيز كل من أيون الهدروچين وأيون الهدروكسيد متساوية فإن (Kw) تصبح:

$$K_W = [H^+]^2 = [OH^-]^2 = 10^{-14}$$

أى أن تركيز كل من [H ] يساوى [OH] = ١٠ عول لكل لتر.

ونظرا لصغر هذه التركيزات فقد استخدم مقياس جديد للتعبير عن تركيز كل من أيون الهدروچين أو أيون الهدروكسيــد، وهو ما يسمى بالرقم الهدروچينى pH أو الرقم الهدروكسيلي pOH.

ويعبر رياضيا عن قيمة الرقم الهدووجينى كما يلى:  $pH = -\log [H^+]$  ويناء على ذلك يكون الرقم الهدووجينى للماء النقى  $pH = -\log 10^{-7} = 7.0$ 

ويتـضح من هذه المسادلة أن الرقم الهــــدوچينى للمـــاه المتخادل هو ٧، وكلمـــا صغرت قيمة الرقم الهدروچينى عن الرقم ٧، كان المحلول حمضيا، على حين أن زيادة الرقم الهسدروچينى على الرقم ٧ تدل على أن المحـــلول قلويا، وبذلك يســـتخـــدم الرقم الهدروچينى معيارا لحمضية أو قلوية المحاليل المائية.

ويمكن استخدام معيار مماثل، وهو الرقم الهدروكسيلي pOH ويعرف كما يلي: [DOT - = Iog [ OH ]

ونظرا لأن (Kw) = ١٤-١

 $K_W = [H^+] = [OH^-] = 10^{-14}$ 

•••

pH + pOH = 14

وبذلك فِإنه إذا تم حساب قيمة pH يمكن حساب قيمة pOH، والعكس صحيح.

وفيما يلى بعض الأمثلة التى توضح كيفية حساب كل من POH ،pH لمحاليل حمضية أو قاعدية قوية، وكذلك لمحاليل حمضية أو قلوية ضعيفة.

مثال (١):

احسب قيمة POH ، pH لكل من المحاليل التالية:

أ ـ ١٠,٠١ مول لكل لتر من حمض HCl.

ب ـ ۱ . , ، مول لكل لتر من القاعدة NaOH.

جــ ، ، ، مول لكل لتر لحمض ضعيف HA يبلغ ثابت تأينه  $^{a}$  . . .  $^{a}$  . . . . . .

: 141

أ - ١٠ , ٠ مول لكل أشر من محلول حمض الهمدووكلوريك HCl , يعنى أن
 تركيز أيون الهدروچين [Ht] هو أيضا ١٠٠,٠١ لأن HCl يتأين تأينا كاملا.

0.01 mol/ L 0.01 0.01

 $pH = -\log [H^{+}] \otimes pH = -\log (0.01)$ 

 $pH = -\log 10^{-2} = 2$ 

 $\therefore$  pOH = 14 - 2 = 12

ب ـ نظرا لأن هدروكسيد الصوديوم NaOH كاملة التأين في الماء، فهذا يعنى أن تركيز أيون الهدروكسيد [OH] هو أيضا ٢٠,٠٠

NaOH 
$$\longrightarrow$$
 Na<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup>  
0.01 mol/ L 0.01 0.01  
pOH =  $-\log [OH^-] = -\log 10^{-2} = 2$   
pH =  $14 - 2 = 12$ 

جــ نظرا لأن الحمض (HA) حمض ضعيف وثابت تأينه A ، × ، ۱ ° فهذا يعنى أنه لا يتأين تأينا كاملا، ويوجد في حالة الانزان التالية:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \qquad \qquad \therefore$$

وبتطبيق المعادلة التي سبق استنباطها وهي:

 $[H^{+}] = \sqrt{K_a Ca}$ 

حيث Ca هو التركيز الابتدائي للحمض الضعيف:

$$[H^{+}] = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.01} \qquad \therefore$$

$$= \sqrt{1.8 \times 10^{-7}} = \sqrt{18 \times 10^{-8}}$$

$$= 4.2 \times 10^{-4}$$

$$pH = -\log 4.2 \times 10^{-4} = 4 - \log 4.2$$
  
= 4 - 0.62 = 3.38

مثال (۲):

إذا كان تركيـز أيون الهدروجين (pH) لمحلول مائي من حـمض ضعيف (HX) تركيزه الابتدائى ١,١ مول لكل لتر، هو ٣,٣ . احسب ثابت تأين الحمض.

الحل: معادلة تأين الحمض الضعيف هي:

HX 
$$\rightleftharpoons$$
 H<sup>+</sup> + X<sup>-</sup>

pH = 3.3 ∴ [H<sup>+</sup>] = 10<sup>-3.3</sup> = 5 × 10<sup>-4</sup> M

[H<sup>+</sup>] = [X<sup>-</sup>] 

K<sub>2</sub> = [H<sup>+</sup>]<sup>2</sup> / C<sub>3</sub> - [H<sup>+</sup>] 
∴

\*\*1

حيث (Ca) همى تركيز الحمض الابتمائى مع إهمال تركيز [H<sup>+</sup>] بالنسبة لقميمة (Ca) كما ذكرنا من قبل.

$$K_a = (5 \times 10^{-4})^2 / 0.1 = 2.5 \times 10^{-6}$$
 :

ويلاحظ أن هناك حالات خاصة لا يجوز فيها إهمال فيسمة [H<sup>+</sup>] بالنسبة إلى (Ca) كما سنرى فيما بعد.

#### تأين القواعد الضعيفة Kh:

يمكن تطبيق القواعد السابقة، والخاصة بالأحصاض الضعيفة. على القواعد الضعيفة، وأكثر أمثلة هذه القواعد شيـوعا هى هدروكسيد الأمونيوم، وثابت تأينها كما يلى:

$$NH_4OH \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

وبتطبيق قانون فعل الكتلة فإن ثابت الاتزان Kb هو:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$$

ويمكن تبسيط هذه المعادلة بالتعبير عنها كما يلى:

$$K_b = [NH_4^+][OH^-]/[NH_3]$$

وتتغير قيمة ثابت الثاين بتغير درجة الحرارة كما في حالة الأحماض الضعيفة.

مثال (٣):

احسب الأس الهدروچينی pH لمحلول هدروكسيد الأمونيوم تركيزه pH مول لكن علما بأن pH × ۱, $n=K_b$  لكل لتر علما بأن

$$NH_4OH \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$$
 عند  $NH_4OH \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$  عند  $NH_4OH \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$  عند  $NH_4OH \longrightarrow NH_4OH$  عند

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH]}{[NH_4OH]} = \frac{X^2}{0.1 - X}$$

وبإهمال قيمة (X) بالنسبة لقيمة (٠,١) تصبح المعادلة كما يلي:

$$K_b = X^2 / 0.1 = 1.8 \times 10^{-5}$$

[ 
$$X^2$$
] = (1.8 × 10<sup>-5</sup>) (0.1) = 1.8 × 10<sup>-6</sup> ...  
 $X = \sqrt{1.8 \times 10^{-6}} = 1.34 \times 10^{-3}$   
[OH ] = [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] = 1.34 × 10<sup>-3</sup> ...  
pOH = - log 1.34 × 10<sup>-3</sup> ...  
= 3 - log 1.34 = 2.87  
pH = 14 - 2.87 = 11.3 ...

ويمكن تعميم قسمة ثابت تأين القاعدة الضعسفة إذا أخذنا المعادلة التالسة كصورة عامة لتأمر. أي قاعدة ضعمةة (BOH):

$$B OH \longrightarrow B^+ + OH^-$$

$$K_b = [B^+] \{OH^-\} / \{B OH\} \qquad \therefore$$

وإذا أخذنا (Cb) على أنها التـركيـز الابتدائى للقاعــدة، وأهملنا قيــمة [" EOH] بالنسبة إلى (Cb) كما فعلنا فى حــالة الاحماض الضعيفة، واعتــبرنا أن تركيز [" EOH] يساوى تركيز [<sup>+</sup>B]، فإننا نحصل على المعادلة التالية:

$$\begin{split} K_b &= \frac{\text{[OH]}^2}{C_b \cdot \text{[OH]}} = \frac{\text{[OH]}^2}{C_b} \\ & \therefore \text{[OH]}^2 = \sqrt{K_b \cdot C_b} \end{split}$$

## ٤ ـ تأثير الأيون المشترك على تأين حمض ضعيف أو قاعدة ضعيفة:

#### "The Common Ion Effect"

إذا كان لدينا حمض ضعيف متأين تأينا جرزيا، وتسوجد به حالة اتزان بين الإيونات وبين جزيئات الحمض غير المتأية، ثم أضفنا إلى هذا النظام إلكتروليت قوى به شق مشترك بينه وبين الحمض الضعيف، فإنه طبقا لقاعدة لوشاتليسه سيزداد تركيز هذا الشترك (أو الايون المشترك) في للحلول، وسوف تحاول حالة الاتزان تصحيح هذا الوضع بامتصاص جزء من هذا الأيون المشترك على هيئة جزيئات غير متأينة من جزيئات الحمض، وتقلل بذلك من تأثير هذا الايون المشترك.

ويحدث نفس الأثر بالنسبة للقاعدة الضعيفة، فإن إضافة إلكتروليت قوى إلى هذه القاعدة سوف يقلل من تأينها بشرط وجود أيون مشترك بينهما. وفيما يلى بعض الامثلة لتوضيح هذه الحالات. عند إضافة أسيـتات الصوديوم إلى محلول حمض أسيتيك، ولكل منهــما تركيز محدد ومعلوم، فإن المعادلات الكيميائية التالية تدل على ما يحدث في هذا للحلول:

CH<sub>3</sub> COOH ← + CH<sub>3</sub> COO − بالنسبة لحمض أسينيك CH<sub>3</sub> COONa ← Na<sup>+</sup> + CH<sub>3</sub> COO − بالنسبة لاسينات الصوديوم

ونظرا لأن أسيتات الصوديوم إلكتروليت قــوى، فإنها سوف تتأين تأينا كاملا في المحلول، وبذلك يكون هناك أيون مـشتــرك بين الملح والحمض، وهــو أيون الأسيــتات (- CH<sub>3</sub> COO). ونظرا لزيادة تركــيز أيون الأســيتــات في للحلول، فإن حــالة الانزان ستزاح جهة اليسار مما يؤدى إلى تقليل تأين الحمض. وبتطبيق قانون فعل الكتلة:

## $K_b = [H^+] [CH_3 COO^-] / [CH_3 COOH]$

سيكون تركيز أيون الأسيتات مـختلفا عن تركيز أيون الهدروجين، حيث إن أيون الأســيتــات نتج عن تأين كل من الحمض والمــلح، ويمكن إهمال الجــزء الناتج من تأين الحمض إذا قورن بأيون الأسيتات الناتج من تأين الملح، خاصة عند وجود تركيز عال من هذا الأخير.

مثال (٤):

احسب الرقم الهدروچيني pH لمحلول ۱, · مول / لتر من حمض أسيتيك بعد أن أضيفت إليه 1, · مول / لتر من أسيتات الصوديوم.

الحل: لحساب الرقم الهدروچينى pH لهذا المحلول، يبجب حســاب تركيز أيون الهدروچين [H<sup>+</sup>] أولا. ونظرا لأن ملح أسيتات الصوديوم كامل التأين، فإن تركيز أيون الاسيتات سيكون هو نفسه تركيز الملح، وذلك طبقا للمعادلة التالية:

وحيث إن ثابت تأين الحمض

$$K_a = [H^+] [CH_3 COO^-] / [CH_3 COOH] = 1.8 \times 10^{-5}$$
  
 $[H^+] = K_a [CH_3 COOH] / [CH_3 COO^-]$  .:  
=  $(1.8 \times 10^{-5}) (0.1) / 0.15 = 1.2 \times 10^{-5}$ 

$$pH = -\log [H^{+}] = -\log 1.2 \times 10^{-5}$$
 of s

 $= 5 - \log 1.2$ 

ويمكن دراسة تأثير الأيون المشترك على تأين القواعد الضعيفة بنفس الأسلوب المتبع في حالة الأحماض الضعيفة.

ومثال ذلك القاعدة الضعيفة هدروكسيد الأمونيوم NH4OH عندما يضاف إليها في المحلول أحد الأملاح الذي يشترك معها في أيون الأمونيوم، مثل كلوريد الأمونيوم، وتعبر المعادلات التالية عن الأيونات الموجودة بهذا للحلول:

> $NH_4OH \longrightarrow NH_4^+ + OH^ NH_4CI \longrightarrow NH_4^+ + CI^-$

وبتطبيق قانون فعل الكتلة على تأين القاعدة الضعيفة:

 $K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$ 

ويؤخذ تركيز أيون الأمونيوم على أنه نفس تركيز الملح المشترك مع الـقاعدة أى كلوريد الأمونيوم، ثم يعسوض فى المعادلة بقيم (Kb)، [NH4 OH]، ويحسب تركيز أيون الهدروكسيد [ OH]، ومنه يمكن حساب POH، ثم حساب PH لهذا المحلول.

#### ٥ الدلائل Indicators:

الأدلة عبارة عن أحمـاض عضوية ضعيفة، أو قواعد عضوية ضعيفة تتأين تأينا جزئيا في للمحاليل، ويتغير لونها بتغيـر تركيز أيون الهدروچين. وغالبا ما يستخدم دليل أو أكثر في عمليات المعـايرة بين الاحماض والقواعد في الكيمياء التـحليلية لتعيين نقطة التكافؤ.

ويمكن التعبير عن الأنزان الأيونى الحادث نتيجة تفكك الدليل (Hin) على النحو التالى:

## $HIv \longrightarrow H_+ + Iv$

وطبقا لقاعدة لوشاتلييه، فإن تركيز أيون الهدروچين في للحلول سيحدد اتجاه هذا الانزان، إما إلى اليـــــار في حالة وجــود تركيـز كبيـر من أيون الهدروچين  $[H^+]$ ، أي عندما يكون الرقم الهدروچيني (PH) للمحلول أقل من V، وإمــا في اتجاه اليمين عند انخفاض تركــيز أيون الهدروچين، أي عندما يكون الرقم الهــدروچيني للمحلول (PH) أكبر من V.

ونظرا لأن لون الأيون السالب للدليل (In ) يختلف عن لون جزىء الدليل غير المتأين (HIn) فإنه عند نقطة معينة فى عملية المعايرة بين الأحماض والقواعد، يتغير لون الدليل، ولذلك تسمى هذه النقطة بتقطة التكافؤ.

كذلك المثيل البرتقالي، وهو قلوى ضعيف، فلون جـزيئاته غير المتــاينة أصفر، ويتــحول إلى اللون الأحــمــر عند تأينه، وهو يصلح للاســتــخدام في مـــدى من الرقم الهدروچيني يقع بين ٣,١ – ٤,٤.

## الحاليل المنظمة Buffer Solutions:

المحلول المنظم عبـــارة عن محلول يقاوم التغيــر فى الرقم الهدروچينى pH عندما تضاف إليه كميات قليلة من حمض قوى أو من قاعدة قوية.

ونقع أهمية هذه للحاليل المنظمة فى أن كثيرا من التفاعلات الكيميائية لا تحدث إلا فى وسط بكون فيه الرقم المهدروچينى ثابتا إلى حد ما. ولا يتغير إلا تغيرا طفيفا عند إضافة حمض أو قاعلة إليه. كذلك هناك كثيرا من العمليات الكيميائية الحيوية التى تحدث فى أجسام الكائنات الحية تحتاج إلى مثل هذه للحاليل المنظمة، ومثال ذلك دم الإنسان فهو من المحاليل المنظمة التى لها رقم هدروجينى يتراوح بين ٧,٥ ٧ ٧ . ويضاف إلى ذلك أن كثيرا من عمليات الكيمياء التحليلية مثل عمليات الترسيب وغيرها تحدث عند قيم بعينها من الرقم الهدروچينى.

ويتكون المحلول المنظم من خليط من مادتين، إحداهما عبدارة عن حمض ضعيف، والأخرى ملح من أملاح هذا الحمض، أو يتكون من قاعدة ضعيفة مع أحد أملاحها.

وفيما يلى بعض الأمثلة للمحاليل المنظمة:

١ - حمض الكربونيك + كربونات الصوديوم.

٢ \_ حمض أسيتيك + أسيتات الصوديوم.

٣ \_ حمض ستريك + سترات ثنائي الصوديوم.

٤ ـ هدروكسيد الأمونيوم + كلوريد الأمونيوم.

٥ ـ حمض الهدروفلوريك + فلوريد الصوديوم.

٦ ـ حمض الهدروسيانيك + سيانيد الصوديوم.

وعادة ما يحـتوى المحلول المنظم على تركيـزات عالية نسيبـا من كل من الحمض الضعف وملحه.

وفيما يلى بيان لكيفية حساب الرقم الهدروچينى فى محلول منظم يتكون من حمض أسيتيك وأسيتات الصوديوم بتركيز متساو من كل منهما.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \, \text{COOH} & \longrightarrow \text{H}^+ + \text{CH}_3 \, \text{COO} \\ \text{CH}_3 \, \text{COONa} & \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{CH}_3 \, \text{COO} \end{array}$$

فإذا كان تركيبز الحمض ١ مول / لتر، وتركيز الآسيـتات ١ مول / لتر، وثابت تأين حمض أسيتيك هو ١,٥ ×  $^{-1}$  ( $K_8$ ).

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}^+] [\text{CH}_3 \text{COO}^-]}{[\text{CH}_3 \text{COOH}]}$$

وبما أن

$$[CH_3COOH] = [CH_3COO^*]$$

$$\therefore [H^{+}] = 1.8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$pH = -\log 1.8 \times 10^{-5} = 4.74$$

وحتى تصبح مهسمة حساب الرقم الهدروچينى لأى محلول منظم أكمثر سهولة، فإننا نستخدم قيمة جديدة هى (pk) لإلكتروليت ضعيف بنفس الأسلوب الذى تم به تعريف الرقم الهدروچينى pH حيث:

$$pK = -\log K$$

باعتـبار أن (K) هو ثابت الإلكتـروليت الضعـيف، فإذا كان هذا الإلكـتروليت حمضا يسمى (Ka)، وإذا كان قاعلة سمى (Kb).

ويمكن إيجاد علاقة بين pK ،pH بالنسبة لتركيزات الحمض الضعيف وملحه كما يلي:

$$HA \Longrightarrow H^+ + A^ Na A \Longrightarrow Na^+ + A^-$$

7.4.4

$$\therefore K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

وبأخذ لوغاريتم الطرفين

 $-\log K_a = -\log [H^+] - \log [A] / [HA]$ 

 $\therefore pK = pH \log [HA]/[A]$ 

 $\therefore pH = pK_{a+} \log [A^{-}]/[HA]$ 

وبصفة عامـة، يفضل أن تكون النسبة بين [A]/[A] في للحاليل المنظمة ما بين ١,٠،، ١٠، وهذا يعطى مـا يسمى مـدى الرقم الهدروچينى لأى مـحلول منظم. وإذا استخدمنا هاتين النسبتين بالنسـبة لمحلول منظم يتكون من خليط من حمض أسبتيك وأسبتات الصوديوم، نجد أن مدى الرقم الهدروچينى الخاص به يقع بين ٣,٧ ـ ٥,٦.

#### مثال (٥):

احسب تركيـز كل من حمض الهدروسيـانيك وملحه اللازمين لتحضير محلول منظم منهما رقمه الهدروچيني ۳٫۵، علـما بأن ثابت تأين حمض الهدروسيانيك (Ka) هو ۱٫۲ × ۱٫۲ .

$$\therefore (3.2 \times 10^{-4}) \frac{[\text{CN}]}{[\text{HCN}]} = 1.2 \times 10^{-4}$$

$$\therefore \frac{[\text{CN}]}{[\text{HCN}]} = 0.38$$

ويعنى ذلك المحلول المنظم الـذى تصل فيـه النسبـة بين حمض الهــدروسيــانيك وملحه إلى ٣٨, . سيكون رقمه الهدووجيني ٣٫٥ .

ويمكن إيجاد هذه النسبة مباشرة بـاستخدام للعادلة العـامة التي سبق استتـباطها وهي:

وهى نفس النتيجة السابقة.

مثال (٦):

إذا كان ثـابت تأين حمض الهــلـروفلوريك هو ٣٠،٥٣ × <sup>-1</sup>. احـــب قـــــة الرقم الهدروچينى pH لمحلول منظم من خليط من ١٢٥. · مــول من هذا الحمض مع ٢٥. · مول من فلوريد الصوديوم في ٢٠٠ سم<sup>٣</sup> محلول كلي.

الحل: باستخدام المعادلة العامة:

pH = pK<sub>a</sub> + log [F] / [HF]  
pK<sub>a</sub> = - log 3.53 × 10<sup>-4</sup> = 3.45  
[HF] = 
$$\frac{0.125}{200}$$
 × 1000 = 0.625 M  
[F] =  $\frac{0.25}{200}$  × 1000 = 1025 M  
∴ pH = 3.45 + log  $\frac{1.25}{200}$  = 3.75

## ٧- التحلل المائي للأملاح (التميؤ) Hydrolysis of Salts:

المقصود بالتحلل الماثي للملح، تفاعل الماء مع أحد شقى الملح أو مع كلاهما. وحيث إن كل ملح من الأملاح يتكون من شق حمضى وآخر قاعدى، فإن نتميجة هذا التفاعل مع الماء سوف تتوقف على نوع هذا الملح.

وفيما يلى الأنواع للحتملة لهذه الأملاح:

أ ملح يتكون بانحاد حمض ضعيف مع قاعدة قوية مثل مسيانيد الصوديوم  $K_2 CO_3$  أو أسيتمات الصوديوم CH $_3$ COONa.

17.4

ب ملح يتكون باتحاد حمض قوى مع قاعدة ضعيفة مثل ملح كلوريد الأمونيوم
 NH<sub>4</sub> CI

 جـ ملح يتكون باتحاد حمض قـوى وقاعـدة قـوية مثل ملح الطعـام، كلوريد العسوديوم، أو نترات العسوديوم Na NO<sub>3</sub>، أو كـبـريتات الـبوتاسيـوم K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

د - ملح يتكون بانحاد حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة مشل ملح أسيستات
 الأمونيوم NH<sub>4</sub> CN ، أو سيانيد الأمونيوم NH<sub>4</sub> CN .

والشق الذي يتحد بالماء في المجموعة (أ) هو الأيون السالب للحمض الضعيف؛ وذلك لأن الشق المرجب للقاعدة القوية بيقي متأينا كما هو في الماء.

$$CN^- + HOH \longrightarrow HCN + OH^ CH_3COO^- + HOH \longrightarrow CH_3COOH + OH^ CO_3^- + HOH \longrightarrow HCO_3^- + OH^-$$

وفيما يلى مثال لحـــــاب قيمة الرقم الهدروچينى pH لمحلول ملح يتحلل مائيا، ويتحد فيه الأنيون (الشق السالب) بالماء:

مثال (٧):

احسب الرقم الهدروچينی PH لمحلول مائی من  $\cdot$  ، مــول / لتر من أسيــتات الصوديوم، علما بأن ثابت تأين حمض أسيتيك  $K_{\rm B}$  هو  $^{-1}$  ،  $^{-1}$  .

الحل: معادلة التحلل المائي هي:

$$\therefore K = \frac{\text{[OH]} [\text{CH}_3 \text{COOH]}}{\text{[H}_2\text{O]} [\text{CH}_3 \text{COO}]}$$

ونظرا لثبات تركيز الماء، فيمكن ضــرب تركيزه فى قيمة الثابت (K) لتعطى ثابتا جديدا يسمى ثابت التحلل المانى (KH) [H=Hydrolysis].

∴ 
$$K_H = K [H_2O] = \frac{[OH] [CH_3 COOH]}{[CH_3 COO]}$$
 . . . . (1)  
 $K_W = [H^+] [OH]$  وحيث إن ثابت الماء

111.

فإنه يمكن ضــرب البسط والمقام في معــادلة ثبت التحلل المائي (KH) في تركيز أبه ن الهدروجين [H+] لتصبح على النحو التالي:

 $K_a = \frac{[H^+][CH_3 COO^-]}{[CH_2 COOH]}$ 

 $K_H = K_W / K_a$ غد أن:

وحيث إننا نعلم قيمة (Ka) وهي ١٠٧ × ١٠٠، وأن تركيز أيون الهدروكسيد يساوى تركيز الحسمض الضعيف غير المتأين، فإنه يمكن حساب قيمة (KH) في المعادلة السابقة .

$$K_H = \frac{K_W}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}}$$

و بالتعويض في المعادلة (رقم ١) السابقة.

$$\therefore \quad K_{H} \; = \; \frac{10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} = \frac{\left[ \text{OHT} \right]^{2}}{C_{S}}$$

حيث (Cs) هو تركيز [CH3 COO] وهو تركيز الملح الناتج من التحلل المائي.

 $\therefore$  pH = 14 - 5.12 = 8.88

وإذا أخذنا المنوع الثاني من الأمملاح التي تتكون باتحاد حمض قوى مع قماعدة ضعيـفة (مجموعـة ب) مثل كلوريد الأمونيوم، فـإن شق القاعدة الضعـيفة، وهو أيون الأمونيوم الموجب، هو الذي يتحد بمجموعة الهدروكسيد في الماء كما يلي:

$$NH_4^+ + HOH \longrightarrow NH_4 OH + H^+$$

ويمكن باتباع نفس الخطوات التى سبقت فى حالة النوع الأول (أ)، أن نجد علاقة بين تركيز أيون الهدروچين وكل من تركيز الملح، وقيمة (Kw)، وقيمة (Kw) كما يلى:

$$[H^{+}] = \frac{K_{W} \cdot C_{b}}{K_{b}}$$

حيث (Cb) تركيز الملح، و(Kb) ثابت تأين القاعدة، و(Kw) ثابت تأين الماء.

أما النوع الشالث من الأملاح من المجمسوعة (ج.) التي تتكون من حسمض قوى وقاعدة قوية، مثل كلوريد الصوديوم، فلا يتحد الأيون الموجب بأيون المهدوكسيد، ولا يتحمد الأيون السالب بأيون الهدووجين في الماء؛ لأن كملا من الحمض القوى والقساعدة القوية يسقى متأينا في الماء. ولهذا نجمد أن محلول مثل هذه الأملاح يكون م تعادلا ولا يزيد فيه تركيز أيون الهدروجين على تركيز أيون الهدروكسيد أو العكس.

أما بالنسبة للنوع الرابع من الأملاح من المجموعة (د)، وهى الأملاح التى تنكون باتحاد حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة مثل أسيتات الأمونيوم CH3 COONH4، فإن كلا من الشقين المكونين للحمض يحدث له تميؤ، أى يتفاعل مع الماء كما يلى:

ويمكن استنباط قانون عــام لهذه الأملاح لتعيين قيمة تركيــز أيون الهدروچين كما

یلی:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_a K_W}{K_b}}$$

حيث (Ka) هو ثابت تأين الحمض، و(Kb) ثابت تأين القاعدة، و(Kw) ثابت تأمر الماء.

### ٨. الأحماض عديدة البروتون Polyprotic Acids:

الأحماض عديدة البروتون هي الأحماض التي تحتوى جزيئاتها على أكثر من ذرة هدروجين، ومن أمثلتها حمض الكبريتيك بH<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>، وحمض الفوسفوريك بH<sub>3</sub> PO<sub>4</sub>، وحمض الأكزاليك وغيرها. وتتأين مثل هذه الاحماض فى المحاليل على خطوات تبعا لعدد ذرات الهدروچين الموجودة بجزيئاتها، ولكل خطوة من همـذه الخطوات ثابت تأين خاص بها، ومثال ذلك حمض الكربونيك H2CO3 الناتج من ذوبان غاز ثانى أكسيد الكربون فى الماء، فـهو يتأين على خطوتين هما:

$$H_2CO_3 \longrightarrow H^+ + HCO_3^-$$

ويكون ثابت التأين الأول له وهو  $\kappa_{a_1}$  مساويا  $^{4}$  ،  $^{1}$  ويعطى بالمعادلة التالىة:

$$\begin{split} K_{a_1} &= \frac{[H^+] \, [HCO_3 \, ]}{[H_2 \, CO_3]} = .4.2 \times 10^{-7} \\ &: \text{obs} \\ &: \text{obs$$

$$K_{a_2} = \frac{[H^+][CO_3]^2}{[H_2CO_3]} = 4.8 \times 10^{-11}$$

ومن الامثلة الهمامة التي لها تطبيقات عديدة، تأيمن كبريتيمـد الهدروچين، وهو حمض ضعيف H<sub>2</sub>S، ويحدث ذلك على خطوتين:

$$H_2S \longrightarrow H^+ + SH^ K_{a_1} = 1.1 \times 10^{-7}$$
  
 $HS^- \longrightarrow H^+ + S^{2-}$   $K_{a_2} = 1.0 \times 10^{-14}$ 

وأهم التطبيـقات الخاصـة بتأين كبريـتيد الهدروچين هي اسـتخدامـه في ترسيب الشقوق القاعدية المختلفة للأملاح تحت ظروف معملية مناسبة لكل منها.

#### مثال (٨):

احسب تركيز كل من  $[H_2S]$ ،  $[HS^2]$ ،  $[HS^2]$ ،  $[H_2S]$ ، في محلول مائي من كبريتـيد الهدروچين  $H_2S$  تريتـيد الهدروچين  $H_2S$  تركيزه ۱٫۰ مول / لتـر عند درجة حوارة  $(K_{a_1})$ ، غلما بأن ثابت التأين  $(K_{a_1})$ ،  $(K_{a_2})$  لهذا الحـمض هما ۱٫۱ × ۱٫۰  $(K_{a_1})$  على الترتيب عند  $(K_{a_1})$ ،  $(K_{a_2})$ 

وإذا أهملنا قيمة (X) بالنسبة للتركيز الابتدائي لكيريتيد الهدروچين، وقيمته ١, ٠ مول / لتر، فإن ثابت الانزان (Ka<sub>1</sub>) يصبح كما يلي:

1.1 × 
$$10^{-7}$$
 = [H<sup>+</sup>] [HS<sup>-</sup>] / [H<sub>2</sub>S] = X<sup>2</sup> / 0.1  
∴ X = [H<sup>+</sup>] = [HS<sup>-</sup>] = 1.1 ×  $10^{-8}$   
= 1.0 ×  $10^{-4}$  M

أما بالنسبة لثابت الاتزان الثانى ( $K_{ap}$ ) الحاص بالاتزان الأيونى  $HS^- \longrightarrow H^+ + S^{2-}$ 

فإن الكميـة الأصلية من [H³]، ["HS] هي نفسهـا الناتجة من الاتزان الأيوني الأول، ويذلك يكون تركـيـز كل منــها فــى الاتزان الأيوني الشاني هو ١,٠ × ١٠<sup>-٤</sup> مول/ لتر.

$$K_{a_2} = \frac{[H^4][S^2]}{[HS]} = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$= \frac{(1 \times 10^{-4})[S^2]}{(1 \times 10^{-4})} = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$\therefore [S^2] = 1.0 \times 10^{-14}$$

أى أن  $[S^{2-}]$  هو نفس قيمة ثابت التأين الثاني (Ka<sub>2</sub>).

## الاتزان الايونى غير المتجانس

أنظمة الاتزان الأيونى غير المتجانس هى أنظمة تنشأ فيها حالة اتزان بين مواد شـحيـحة الـذوبان، وبين مكوناتهـا من الأيونات الموجودة بالمحـلول. ولهذه الأنظمـة تطبيقات عديدة فى بعض القياسات الوصفية والكمية لتحديد الأيونات الذائبة.

#### حاصل الإذابية Solubility Product:

عندما يحدث اتزان بين أحد الأملاح شحيحة الذوبان، وهو في حالته الصلبة مع محملوله الماشى المشبم بأيونات، توصف عملية الاتزان في هذه الحالة بأنها اتزان غير متحانس. وعند تطبيق القوانين الأساسية للاتزان الكيميائي على مثل هذا الاتزان، نحصل على ثابت اتزان له عــلاقة بذوبانية الملح يعرف باسم «حــاصل الإذابة» ويرمز له بالرمز (Ksn).

ويعتبر كلـوريد الفضة أحد الأمثلة الشائعــة لملح شحيح الذوبان في الماء، وانزانه الأيوني كالآتي:

$$Ag Cl_{(S)} \longrightarrow Ag^+ + Cl^-$$

وثابت هذا الاتزان هو:

 $K = [Ag^{\dagger}][Cl^{\gamma}]/[AgCl]_c$ 

ونظرا لأن تركيز الملح الصلب في المحلول المشبع يعد قيمة ثابتة، فإنه يمكن كتابة المعادلة السابقة كما يلي:

$$K [Ag Cl]_S = [Ag^+] + [Cl^-]$$

 $K_{SD} = [Ag^{+}] + [CI^{-}]$ لتصبح

ويطلق على هذا الثابت (Ksp) اسم حاصل الإذابــة، وقيمــته ثابتــة عند درجة الحرارة الثابتة.

وهناك أملاح أخسري شحيحة الذوبان لها حاصل إذابة تذكس منها على سبيل المثال: كبريتات الباريوم Ba SO<sub>4</sub> (s) \_\_\_\_\_\_ Ba<sup>2+</sup> + SO<sub>a</sub><sup>2-</sup>

Ba 
$$SO_4$$
 (S)  $\longrightarrow$  Ba<sup>2+</sup> +  $SO_4$   $^2$   $\times$  Ba<sup>2+</sup> +  $SO_4$   $^2$   $\times$  Ba<sup>2+</sup> |  $SO_4$   $^2$  |  $SO_4$ 

وفلوريد الكالسيوم

Ca F (s) 
$$=$$
 Ca<sup>2+</sup> + 2 F  $=$  K<sub>SD</sub> = [Ca<sup>2+</sup>] [F] = 1.7 × 10<sup>-10</sup>

وهدروكسيد المغنسيوم

Mg (OH)<sub>2</sub> (S) 
$$\longrightarrow$$
 Mg<sup>2+</sup> + 2 OH  $^{-}$  K<sub>Sp</sub> = [Mg<sup>2+</sup>] [OH  $^{-}$ ]  $^{2}$ 

مثال (٩):

احسب حاصل الإذابة (Ksp) لملح كرومات الفضة Ag<sub>2</sub> Cr O<sub>4</sub> إذا كانت الكمية الذائبة منه في لتر واحد من الماء عند ٢٥سْ هي ٧٫٨ × ١٠ -٥.

$$K_{Sp} = [Ag^{+}]^{2} [Cr O_{4}^{2-}] = (2 \times 7.8 \times 10^{-5})^{2} (7.8 \times 10^{-5})$$
  
= 1.9 × 10<sup>-12</sup>

ومن أهم تطبيقات حاصل الإذابة أنه يمكن من خلاله التنبؤ ببعض عمليات الترسيب من المحاليل، وكيف يحدث الترسيب تحت ظروف خاصة ولا يحدث تحت ظروف أخرى. ويتم ذلك عادة عن طريق معرفة حاصل الإذابة والحاصل الأيونى للمحلول، وهو حاصل ضرب تركيز الأيونات الذائبة في المحلول، فإذا وجد أن الحاصل الايوني أقل في قيمته من حاصل الإذابة، كان ذلك دليلا على أن المحلول غير مشبع بالنسبة لهذه المادة، ولا ينتظر أن يحدث ترسيب من هذا المحلول. أما إذا كانت قيمة الحاصل الإذابة كان ذلك دليلا على أن المحلول فوق مشبع، ويحدث ترسيب للمادة من هذا المحلول.

وفى حالة تساوى قسيمة كل من الحاصل الأيونى وقيسمة حاصل الإذابة، دل ذلك على أن المحلول مشبعا بالنسبة لهذه المادة.

مثال (۱۰):

إذا كان لدينا محلولا من نسرات المغنسيوم Mg (NO<sub>3</sub>)  $(NO_3)_2$   $(NO_3)_2$  من المغنسيوم  $(NO_3)_2$   $(NO_3)_2$   $(NO_3)_2$   $(NO_3)_2$   $(NO_3)_2$   $(NO_3)_2$   $(NO_3)_2$   $(NO_3)_3$   $(NO_3)_3$   $(NO_3)_4$   $(NO_3)_4$ 

ويعنى هذا أن تركيز أيونات الهدروكسيد فى المحلول. [OH ^ ] = 1.0 × 10 - 5 M وحيث إن تركـيز أيونات المغنسـيوم [Mg<sup>+2</sup>] هو نفس تركيــز نترات المغنسـيوم ويساوى <sup>۳-۱</sup> مول / لتر.

.: الحاصل الأيوني = [OH ] [Mg+2] [Mg+2]

 $(^{\gamma^{-}}1\cdot \times 1,\cdot)^{\gamma}(^{\delta^{-}}1\cdot \times 1,\cdot)=$ 

1"-1 · × 1, · =

وحيث إن معادلة الاتزان الأيوني هي:

 $Mg (OH)_{2 (S)} \longrightarrow Mg^{2+} + 2 OH^{-}$ 

وحاصل الإذابة = ٩ . ٨ × ١٠-١٢

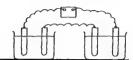
فإن الحاصل الأيوني للمادة ما زال أقــل من حاصل الإذابة الذي يحــدث عنده الترسيب، ويترتب على ذلك أن هذا للحلول لن يترسب منه هدروكسيد المغنسيوم.



# لباب الحادم عشن

# الكيمياء الكهربائية

# Electrochemistry



تعد جميع التفاعلات الكيميائية ذات طبيعة كهربائية؛ وذلك لأن جميع أنواع الروابط الكيميائية تتم دائما عن طريق الإلكترونات الموجودة بالمدارات الخارجية للذرات.

والكيمياء الكهربائية هى فى حقيقة الأمر دراسة لظواهر السأكسد والاختزال، بالإضافة إلى أن العلاقة بين التغير الكيميائي والطاقة الكهربائية لها أهمية نظرية بجانب أهميتها العملية، إذ يمكن الاستفادة من التفاعلات الكيميائية فى إنتاج طاقة كهربائية، كما فى حالة الخلية الفولطية أو الخلية الجلفانية.

كذلك يمكن استخدام الطاقة الكهربائية في الحصول على تحولات كيميائية، كمـا في حالة خلايا التـحليل الإلكتروليتي، بالإضـافة إلى أن دراسة العـمليات الكهروكيميائية تؤدى إلى تفهم جميع ظواهر التاكسد والاختزال التي تحدث خارج الحلايا الكهربائية، كما تؤدى أيضا إلى المساعدة على تصنيفها.

# الموصلات الطارية Metallic Conductors

يمكن وصف التيار الكهربائي بأنه سريان شحنة كهربائية في وسط ما. وفي الفلزات، تقوم الإلكترونات بحمل هذه الشحنة، ويعرف هذا النوع من التوصيل الكهربائي بالسم التوصيل الفلزى. وينشأ التيار الكهربائي بتأثير قوة كهربائية مستمدة من إحدى البطاريات، أو من أي منبع آخر للطاقة الكهربائية، ولكي يمكن إنتاج تيار كهربائي لابد من وجود دائرة مغلقة.

وفى حالة البلورات الفلزية ينشأ التيار فيها عن طريق السحابات الإلكترونية التى تتحرك فى خلال تركسيات ثابتة نسبيا من الأيونات السفلزية الموجبة. وعندما تندفع الإلكترونات عند أحد طرفى صلك فلزى، فإن الإلكترونات المندفعة سوف تحل محل إلكترونات أخسرى في السحابة الموجودة عند نقطة الدخسول، أما الإلكترونات المزاحة فسوف تكتسب مواقع جديدة نتيجة لدفعها للإلكترونات المجاورة لها.

ويستمر هذا التأثير على طول السلك حتى تدفع الإلكترونات خارج السلك عند طرفه الآخر، ويمكن بذلك اعتبار مصدر التيار على أنه مضخة للإلكترونات؛ لأنها تعمل على دفع الإلكترونات عند أحمد طرفى الدائرة، وتسحيها من طرفها الآخر. ويلاحظ أنه عند أى نقطة فى هذا السلك، يكون التعادل الكهربائى قائما ومحتىفظا به؛ لأن معدل دخول الإلكترونات فى السلك يتساوى مع معدل خروجها منه.

قد شبه سريان الإلكترونات قديما، بسريان سائل، ووصفت الكهرباء في العصور القديمة بأنها عبارة عن تيار من مائع كهربائي. وقد استمرت هذه المصطلحات مدة طويلة قبل المتعرف على الإلكترون، وهي تعـزى إلى البنيامين فرانكلين، الذي تبنى فكرة أن التيار عبارة عن سريان شحنة كهربائية موجبة، وتفسر اللوائر الكهربائية حاليا على أساس سريان الإلكترونات السالبة، ومع ذلك فإنه من الجدير بالذكر أن الدائرة الكهربائية تعرف تقليديا بأنها عبارة عن سريان تيار موجب في الاتجاه المضاد.

وتقاس شدة التيار الكهـربائى فى الدائرة بالأمبـير "Ampere" ويرمز له بالرمز (A)، كما تقاس كمية الشحنة الكهربائية بالكولوم "Coulomb" ويرمز لها بالرمز (C)، كما تقاس كمية الشحنة الكهـرباء التى تمر عبر نقطة معـينة فى ثانية واحدة بواسطة تيار شدته واحد أمبير، أى أنه:

#### 1A = 1C/S

#### 1C=1A.S

ويدفع التيار خلال الدائرة بفرق فى الجهد يقاس بالفولت (V). ويلزم شغلا قدره واحد چُول لكى يحرك واحد كولوم من جهد أدنى إلى جهد أعلى، عندما يكون الفرق فى الجهد هو واحد قولت، وعلى ذلك فإن الفولت يساوى واحد چول كولوم، وإن واحد قولت كولوم عن وحدة طاقة تساوى واحد چول.

$$1 V \approx 1 J/C$$

#### 1 V. C = 1 J

وكلما كان الفرق فى الجهد أكبر بين نقطين فى سلك معين، كلما ازدادت شدة التيار الذى يحمله السلك بين هاتين النقطين. وقمد عبر «چورج أوم» عن العملاقة بين فرق الجهد (E) بالثولت، وشدة التيار (I) بالأمبير كما يلى: حيث (R) ثابت التناسب في قانون أوم وتعرف بالمقاوسة. وتقاس المقاومة Ω بالأوم، ويلزم فرق في الجهد قلوه واحد ڤولت كي يدفع تيارا شدته واحد أمبير عبر مقاومة قدرها واحد أوم.

وقد تنشأ بعض المقاومة لسريان الكهـرباء في الفلزات نتيجة لتذبذب أيونات الفلز حول مـواقعها في الـشبيكة البلورية. وتتـداخل هذه التذبذبات مع حركـة الإلكترونات وتعوق سريان التسيار الكهربائي. وعند زيادة درجة الحـرارة تزداد حركة هذه الأيونات مما يزيد من مقاومة الفلز للتيار ويقلل كثيرا من قدرته على توصيل الكهرباء.

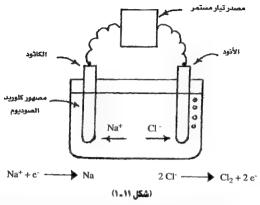
ويجب ألا ننسى أن الإلكتىرونات المسببة للتيار الكهـربائى قد تتـصادم فى أثناء تحركها فى خلال الموصل مع أيرناته مما يكـسبها طاقة إضافية تساعد على تقـوية حركتها الحرارية، وقـد ينتج عن ذلك انبعـاث حرارة من الموصل، بالإضافـة إلى إعاقة حـركة الإلكترونات.

#### التوصيل الإلكتروليتي Electrolytic Conduction:

يتميز التوصيل الإلكتروليتي بأن الأيونات هي التي تحمل الشحنة الكهربائية، ولا يمكن أن يحدث هذا إلا إذا كانت هذه الأيونات حرة الحركة، ولذلك فإن السوصيل الإلكتروليتي يحدث بصفة أساسية في مصهور الأملاح وفي المحاليل المائية للإلكتروليتات.

ولكى يبقى التيار الكهربائى فى حالة سريان مستمرة خالال موصل إلكتروليتى، لابد من حدوث تفيد كيميائى نشيجة لحركة الأيونات. ويمكن توضيح أسس التوصيل الإلكتروليتى باستخدام خلية تحليل كهربائى كالخلية الموضحة فى الشكل (١١ \_ ١)، والتى يتم فيها التحليل الكهربائى لمصهور كلوريد الصوديوم بين فعطبين خاملين، أى قطبين لا يشاركان فى التفاعلات التى تحدث فى الخلية.

ويقوم مصدر للتيار المستمر بضخ الإلكترونات في القطب الأيسر، أى الكاثود الذي يعتبر حيننذ سالب الشحنة، ثم تسحب الإلكترونات من القطب الأيمن، أى الأنود، الذي يعتبر قطبا موجبا. ويحدث نتيجة لذلك أن تنجلب أيونات الصوديوم (الكاتيونات) نحو الكاثود، على حين تنجذب أيونات الكلوريد السالبة (الأثيونات) نحو القطب الموجب وهو الأثود.



وبالنسبة للدائرة المغلقة، لابد وأن تصاحب حركة الأيونات بعض التفاعلات عند الاقطاب الكهربائية، فعند الكاثود تقوم بعض الأنواع الكيميائية باستقبال الإلكترونات، أى أنها سوف تخترل، وعند الأنود يجب أن تزاح بعض الإلكترونات من بعض الأنواع الكيميائية، أى أنها سوف تتأكسد نتيجة لذلك.

ويمكن تلخيص ما يحدث في الخلية عند الأقطاب في الجدول التالي:

29721	الكاثود	
سالية (أنيونات)	موجبة (كاتيونات)	الأيونات المنجنبة
الخروج إلى الخلية	الدخول إلى الخلية	اتجاء حركة الأيونات
تأكسد	اختزال	نوع التفاعل
		القطبية:
موجب	سالب	ا - خلية التوصيل الإلكتروليتي
منالب	موچب	ب - الخلية الجلفانية.

ويحدث فى المثال السابق شكل (١١-١) أن يختزل أيون الصوديوم عند الكاثود. Na++e — Na

وتحدث أكسدة لأيون الكلوريد عند الأنود.

2 Cl - Cl<sub>2</sub> + 2 e

وبجمع هاتين المعادلتين نحصل على التفاعل الكلى للخلية:

2 Na - Cl \_\_\_\_\_ 2 Na + Cl<sub>2</sub> (g)

حيث (g) تعني غاز.

وتطبق هذه الطريقة عمـــليا لإنتاج فلز الصديوم تجاريا، وعـــادة ما يضاف كلوريد الكالسيوم إلى كلوريد الصوديوم لخفض درجة انصهار الأخير، ويمرر التيار الكهربائى فى المصهور عند درجة ٢٠٠ سلزيوس تقريبا، وعند هذه الدرجة يكون فلز الصوديوم الناتج فى الحالة السائلة.

ويمكن تتبع سريان الشحنة السالبة في الخلية كما يلي:

تترك الإلكترونات مصدر التيــار وتدخل فى الكاثود، حيث يتم التقاطها بأيونات الصوديوم التى تكون قــد انجذبت نحو هذا القطب الســالب، وبذلك يتم اختزالهـــا. أما أيونات الكلوريد السالبــة فتتحرك بعــيدا عن الكاثود وتنطلق ناحية الأنــود، وهناك تفقد إلكتروناتها، أى تتأكسد وتتحول إلى غاز الكلؤر.

وتسرى الإلكترونات التي فقــدتها أيونات الكلوريد في الأنود، ثم تسحب خارج الخلية بواسطة مصدر التيار، ويهذه الطريقة توصف الدائرة بأنها دائرة مغلقة.

ويتـضح من ذلك أن التـوصيل الكهـربائي في هذه الحـالة يعتـمـد على حركـة الأيونات، وإن وجـد أحد العوامل الـتي تثبط حـركة هذه الأيونات، فـإن ذلك سوف يتسبب في حدوث مقاومة للتيار.

وهناك عدة عوامل تؤثر فى الموصلية الكهربائية للمحاليل الإلكتروليتية أهمها التجاذب المتبادل بين الأيونات، وتذوب الأيونات "Solvation" ولزوجة المذيب، ويمكن وصف هذه العوامل على الترتيب، بأنها تجاذبات من نوع «مذاب - مذاب»، ومن نوع «مذاب - مذاب»، ومن نوع «مذاب - مذاب»،

وعند رفع درجة الحسرارة يزداد متوسط الطاقـة الحركية لأيونات المذاب، وحــينئذ سوف تقل مـقاومـة الموصل الإلكتروليــتى، أى أن التوصــيل الإلكتروليــتى سوف يزداد

1444

بارتضاع درجة الحرارة. ويضاف إلى ذلك أن تأثير كل من العوامل الثلاثة التي سبق ذكرها سوف يقل بارتفاع درجة الحرارة.

#### التحليل الكهربائي Electrolysis:

يستخدم التحليل الكهربائى لمصهور إلكتروليت فى تحضير بعض الفلزات النشيطة مثل الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم، كما يستخدم لتحضير غاز الكلور كما فى حالة كلوريد الصوديوم.

وعند إجراء عملية التحليل الكهربائى فى محاليل مائية، فإن الماء يصبح طرفا فى بعض التفاعلات التى تحدث عند الأقطاب الكهربائية للخلية .

وإذا أخذنا عملية التحليل الكهربائى لمحلول كبريتات الصوديوم مثالا، نجد أن أيونات الصوديوم تتحرك ناحية الكاثود، وتتحرك أيونات الكبريتات نحو الأنود، وكل من هذين الأيونين يصعب إزالة شحنته.

وعندما يكون القطبان المستعملان خاملين، يتصاعد غاز الهدروچين عند الكاثود، ويصبح المحملول للحيط بهذا الكائـود قلويا ويصبح اخستزال الماء مفسضلا على اخستزال أيونات الصوديوم.

$$2 e^{-} + H_2O \longrightarrow H_2(g) + 2 OH^{-}$$

وجدير بالذكر أن الماء إلكتروليت ضعيف للغاية، فالماء النقى يكون متأينا عند 70 م سلزيوس بنسبة ٢ × ٢٠ - ٧ ٪ فقط.

ويمكن اختصار ذلك إلى:

ولا تعرف على وجه التحديد ميكانيكية التضاعل عند الكاثود عند التحليل الإلكتروليتي لمحلول مائي من كبريتات الصوديوم، وهي قمد تشمل إزالة شحنة أيونات الهدروچين الناتجة من الماء كما يلي:

$$H_2O \longrightarrow H^+ + OH^-$$
  
 $2 e^- + H^+ \longrightarrow H_2(g)$ 

ويضرب المعادلة الأولى × ٢، شم جمع المعادلتين معا نحصل على المعادلة التي تصف محصلة تفاعل الاختزال عند الكاثود.

$$2 e^{-} + 2 H_2O \longrightarrow H_2(g) + 2 OH^{-}$$

أما أيونات الكبريتات التي تتجه نحو الأنود (SO<sub>4</sub><sup>2</sup>) فيصعب أكسدتها، وبذلك فإن أكسدة الماء تحدث بالتفضيل، ويمكن التعبير عن التفاعل كما يلي:

$$H_2O \longrightarrow H^+ + OH^-$$
  
4 OH  $O_2 + 2 H_2O + 4 e^-$ 

وبضرب المعادلة الأولى × ٤ ثم جمع المعادلتين معما نحصل على معادلة التفاعل الذي يحدث عند الأنود وهو تفاعل الأكسدة:

ويلاحظ غاز الأكسىچين عند الأنود، ويكون المحلول المحبيط به حمضميا نتيجة لتكون حمض الكبريتيك.

ويمكن القول بصفة عامة أن الماء يتأكسد عند الأنود منتجا غاز الأكسجين وأيونات الهدروجين، عسندما يكون من الصمعب أكسدة أيونات المذاب كسما في حالة كبريتات الصوديوم.

وبجمع تضاعلى الكاثود والأنود، نحصل على التفاعل الكلى لعملية المتحليل الكهربائي لحلول مائي من كبريتات الصوديوم كما يلي:

2 [2 e<sup>-</sup> + 2 H<sub>2</sub>O 
$$\longrightarrow$$
 H<sub>2</sub> (g) + 2 OH<sup>-</sup>]  
2 H<sub>2</sub>O  $\longrightarrow$  O<sub>2</sub> (g) + 4 H<sup>+</sup> + 4 e<sup>-</sup>

6 H<sub>2</sub>O - 2 H<sub>2</sub>(g) + O<sub>2</sub>(g) + 4 H<sup>+</sup> + 4 OH<sup>-</sup>

وإذا خلط المحلول، فإن أيونات الهدووچين وأيونات الهدروكــــيد سوف تتحدان معا لتكوين جزيئات الماء، وتصبح محصلة التغيير الذي يحدث في الخلية كما يلي:

$$2 H_2O \longrightarrow 2 H_2(g) + O_2(g)$$

ويكون التفاعل الفعلى هو مجرد تحليل كــهربائى للماء، وسوف تهــاجر أيونات الهدروچين التى تــنتج عند الانود، ناحية الكاثود، وتــهاجر أيونات الهـــدروكســـــد نحو الانود، ويحدث التعادل بينهما فى المنطقة بين القطيين.

ويمد التحليل الكهربائي لمحلول مائي من كلوريد الصوديوم، مثالا للعمليات التي تحدث فيها إزالة لشحنة أنيون الإلكتروليت، على حين لا يحدث ذلك بالنسبة للكاتيون:

ونظرا لأن الكـاتيــون، وهو أيون الصـــوديوم، ييــقى فــى المحلول دون أن تزال شحته، فإنه يمكن التعبير عن التفاعل كما يلي:

$$2 H_2O + 2 Cl^- + 2 Na^+ \longrightarrow H_2(g) + Cl_2(g) + 2 Na^+ + 2 OH^-$$

وبذلك تعد هذه العملية مصدرا تجاريا لإنتاج غاز الهدروچين وغاز الكلور، وعند تركيز المحلول الناتج بعد التحليل الكهربائى يتبقى هدروكسيد الصوديوم.

وعند التحليل الكهربائى لمحلول كبريتـات النحاس بين قطبين خاملين، فإن التيار سوف يحمل بواسطة أيونات النحاس ("Cu<sup>2</sup>) وأيون الكبريتات ("SO<sub>4</sub>2)، وتزال شحنة الكاتيونــات وهى أيونات النحاس، على حين لا يحــدث ذلك بالنسبة لــلأنيونات وهى أيونات الكبريتات، ويمكن تلخيص التفاعلات كما يلى:

 $2 \text{ Cu}^{2+} + 2 \text{ H}_2\text{O}$   $\longrightarrow$   $O_2(g) + 2 \text{ Cu}(s) + 4 \text{ H}^+$  محصلة التفاعل

وفى بعض الحـــالات يمكن إزالة شــحنـات كل من أيونى المذاب (الكاتــيــونات والأنيونات) فى أثناء عمليــة التحليل الكهربائى فى للحاليل المائية، ومــثال ذلك التحليل الكهربائى لمحلول مائى من كلوريد النحاس وCu Cl بين قطيين خاملين:

كذلك يمكن أن يدخل القطب نفسه فى التىفاعل الذى يحدث عند الأقطاب، ومثال ذلك التـحليل الكهـربائى لمحلول كـبريـتات النحـاس بين قطبين من النحـاس، وكالمعتاد سوف تخترل أيونات النحاس عند الكاثود:

$$Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$$

وقد لوحظ عمليا حدوث أكسدة لفلز النحاس المكون للأنود، وبذلك فإن النحاس يدخل من القطب إلى داخل المحملول على هيشة أيونات [ "Cu²! ، على حين يشرسب النحاس على هيئة [Cu (s)] على سطح الكاثود.

وتستخدم هذه العملية في تنقية النحاس من الشوائب، فيوضع النحاس غير النقى على هيئة أنود في خلية التحليل الكهربائي التي تحستوى على محلول كبريتات النحاس، ويوضع لوح من النحاس النقى على هيئة كاثود، وعند إمرار التيار الكهربائي في المحلول يترسب النحاس النقى على الكاثود. كذلك تستخدم هذه الطريقة في عمليات الطلاء بالكهرباء "Electroplating"، فإذا وضع قضيب من الفضة مدحل الأنود مع استخدام محلول مناسب في الخلية الكهربائية، ترسبت القضة على الجسم المستخدم على هئة الكائه د.

#### العلاقة الكمية في التحليل الكهربائي Stoichiometry of Electrolysis:

كان «ميشيل فاراداى» هو أول من أوجد العلاقة بين كمية الكهرباء المارة فى المحاول، وما يحدث من تغير كيميائى، وبمعنى آخر العلاقة بين كمية الكهرباء المارة فى المحلول وكمية المادة التى تنطلق عند الأقطاب. وقد صاغ فاراداى هذه العلاقة فى قانونين يعرفان باسم قانونا فاراداى وهما:

١ ـ يتناسب التضكك الكيميائي الناتج من إمرار تيار كهربائي تناسبا طرديا مع
 كمية الكهرباء المارة في المحلول.

- تتناسب كمية المواد المنطلقة بنفس الكمية من الكهرباء مع المكافئ الكيميائى
 لكل منها.

ويمكن فهم ما قام به فارداى إذا نظرنا إلى نصف التفاعل الذى يحدث عند أحد الاقطاب فى أثناء عملية التحليل الكهربائي، ومثال ذلك ما يحدث عند الكاثود فى أثناء التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم.

·YYV

ويتـضح من هذه الممادلة أنه يلزم إلكترون واحمد لتكوين ذرة واحمدة من ذرات الصموديوم، ويعنى هذا أنه يلـزم وجود مـول من الإلكتـرونات (عـدد أفــوجــادرو من الإلكتـرونات) لتكوين مول واحــد من فلز الصوديوم، أى لتكويــن ٢٢,٩٨٩ جرام من الصوديوم.

وتعرف كـميـة الشحنة التي تكافئ واحـد مول من الإلكترونــات باسم «الفاراد» ويرمز لها بالرمز (F)، وقد وجد أنها تســاوى ٩٦,٤٨٥ كولوم، وهي تقرب عادة إلى ٩٦,٥٠٠ كولوم.

ومن الطبيعى أن عند استعمال (F 2) من الكهرباء، فإن ذلك سيؤدى إلى تكوين ٢ مول من الصوديوم، ويلاحظ أنه في الوقت الذي تدفع فيه إلكترونات تكافئ (F 1) في الكاثود، يخرج من الانود نفس العدد المكافئ من الإلكترونات، أي أن إزاحة مول واحد من الإلكترونات (F 1) من الانود سوف ينتج عنها إزالة شحنة مول واحد من أيونات الكلوريد، وتكوين نصف مول من غاز الكلور، وإذا مر بالمصهور (F 2) من الكهرباء فسوف تزال شحنة ٢ مول من أيونات الكلوريد، ويتكون مول واحد من غاز الكلور طبقا للمعادلة التالية

ويمكن بذلك تفسير تفاعلات القطب عن طريق المولات والفاراد، ومثال ذلك أنه يمكن قراءة تفاعل أكسدة أيونات الهدروكسيد عند الأنود

باعتبار أن ٤ مول من أيونات الهدروكسيد تكون واحد مول من غاز الاكسچين، و٢ مول من الماء عندما تمر بللحلول كمية من الكهرباء قدرها (4 F).

وتعتبر العلاقة بين عمد مولات المواد وكمية الكهرباء بالمفاراد (F) أساسا للحسابات الوزنية في عمليات التحليل الكهربائي، وفيما يلى بعض الأمثلة مع ملاحظة أن الأمير (A) يمثل شدة التيار لكل كولوم/ ثانية، أي أن:

$$1A = 1C/S$$

مثال (١):

إذا كانت شحنة الإلكترون تساوى  $1.7 \cdot Y \times 1.7^{-10}$  كولوم، احسب عدد أفوجادرو مع العلم بأن  $1.7 \cdot Y = 96.485$  C.

مثال (٢):

احسب كمية النحاس التي تشرسب عند الكاثود بواسطة تيار قلم، ٧٥٠. أمبير في عشر دقانتي، عند التحليل الكهربائي لمحلول كبريتات النحاس.

الحل: كمية الكهرباء بالفاراد = ۱۰ (
$$\frac{\Gamma}{\Gamma}$$
) ( $\frac{VV}{\Gamma}$ ) ( $\frac{\Gamma}{\Gamma}$ ) ( $\frac{\Gamma$ 

وبما أن تفاعل الكاثود هو

فإن £7 سوف ترسب مولا واحدا من النحاس قدره ٦٣,٥ جرام.

. Sazi Ilisalm Iliquis = 
$$773.0.00$$
,  $9.00$  =  $9.00$ ,  $9.00$ 

مثال (٣):

- (i) ما هو حجم غاز الاكسچين عند معدل الضغط ودرجة الحرارة، الذي يتطلق عند الاتود نتيجة للمتحليل الكهربائي لمحلول كبريتات النحاس كما في المثال السابق؟
- (ب) إذا استخدم ۱۰۰ مل من محلول كبريتات النحاس تركيزه 1.0M في الخلية، احسب تركيز أيون الهدوچين (H\* (ag) في نهاية عملية التحليل الكهربائي، مع اعتبار عدم حدوث تغير في حجم المحلول في أثناء التجربة، وأن تفاعر الأثود هو:

$$2 H_2O \longrightarrow 4 H^+(aq) + O_2(g) + 4 e^-$$



: 141

(1) إن كـميـة الكهـرباء التي قدرهـا ٤ فاراد سـوف تنتج واحـد مول من غـاز
 الاكسـجين، أى ٤ , ٢٢ لترا عند معدل الضغط ودرجة الحرارة.

ن عدد لترات الأكسچين = ۲۲۱ ، ، ، 
$$(\frac{3}{4}, \frac{77}{1}) = 771 \cdot , \cdot$$
 لترا.

 (ب) كـذلك ثنتج كـمـية الكهـرباء التى قـدرها ٤ فــاراد، ٤ مــول من أيونات الهدروچين.

:. عدد مولات أيون الهدروچين (aq) :.

$$= FF3 \cdot , \cdot \cdot (\frac{1 \cdot a_0 U}{1 \cdot a_0 (1 \cdot C)}) = FF3 \cdot , \cdot \cdot a_0 U.$$

ويمكن إهمال إسهام تركيز أيون الهدروچين الناتج من ثأين الماء، ولذلك يمكن اعتسبار أن المحلول يشتمل على ٤٦٦ . . . مسول من أيون الهدروچين في ١٠٠ مل منه.

تركيز أيون الهدروچين في اللتر من المحلول

أى أن تركيز المحلول M · , · £17 بالنسبة لأيون الهدروچين.

#### مثال (٤):

- (۱) احسب كمتلة النحاس التي تترسب عند التحليل الكهربائي لمحلول كبريتات النحاس في الزمن الذي يلزم لترسيب جرام واحد من الفضة في خلية متصلة على التوالى مع خلية محلول كبريتات النحاس.
- (ب) إذا كانت شدة التيار المستخدم هي واحد أمبير، فما هو الزمن اللازم لترسيب تلك الكمية من النحاس؟

## الحل:

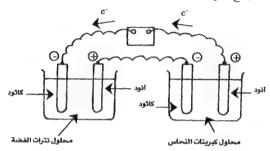
 (1) نحن نعملم من تفاعمات القطب، أن ٢ فاراد ترسب ٦٣٥٥ جرام من النحاس، و٢٠٧٩ جرام من الفضة.

. also explain through the form 
$$\frac{17,0}{1\cdot \gamma,q} = \frac{17,0}{1\cdot \gamma,q} = \frac{17,0}{1\cdot \gamma,q}$$

(ب) الزمن اللازم لترسيب كمية النحاس

$$= 1 \left(\frac{1}{1}, 0.0 \cdot \frac{1}{1}\right) \left(\frac{1}{1} \text{ tilis} \frac{1}{1}\right) \left(\frac{1}{1}, 0.0 \cdot \frac{1}{1}\right) = 1, 31 \text{ cāsā}.$$

ويوضح شكل (١١ ـ ٢) خليتين تحليليتين موصلتين على التوالى:



كولومتر الفضة في توصيل على التوالي لإجراء عملية تحليل كهربائي

#### (شکل ۲۰۱۱)

ويمر التيار الكهربائى خلال إحدى الخليتين، ثم يمر بعد ذلك فى الحلية الأخرى، قبل أن ينحود إلى مصمد التيار، فإذا أمر النيار فى الحلمية الأولى فى محلمول نترات الفضة، فإن تفاعل الكاثود يكون:

$$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag(s)$$

حيث تنرسب الفيضة في الحالة الفيازية على القطب المستعمل، ويوزن هذا الإلكترود (القطب) قبل التحليل الكهربائي، ثم يوزن بعده، وبذلك يمكن تعيين كمية الفضة التي ترسبت على هذا القطب، ويعرف بالتالي عدد الكولوميات التي مرت بهذه الحلية، إذ إن الفاراد الواحد يرسب ١٠٧،٩ جرام من الفضة.

ويترتب على ذلك أن الكولوم الواحد يكافئ:

۱۰۷,۸٦۸ فضة / ٩٦,٤٨٩ كولوم = ١٠١،١١٨ × ١٠٠ جرام فضة/كولوم.



ويلاحظ أن نفس العدد من الكولومات يمر خلال خلية من هاتين الخليتين فى زمن معين عندما توصـــلان على التوالى، ويمكن بذلك تحديد عدد الكولومـــات المستهلكة فى التحليل الكهربائى عند توصيل الكولومتر الفضى على التوالى مع خلية التجربة.

#### الخلية الفولطية Cell الخلية الفولطية الماد Voltaic (Galvanic)

تعرف الخلية التى تستخدم كمصدر للطاقة الكهربائية، بالخلية الفولطية أو الخلية الجلفانية، وذلك نسبة إلى اسم العالم ڤولتا (١٨٠٠)، والعالم جلفانى (١٧٨٠) اللذين كانا أول من اكتشف بطريقة تجريبية، تحول الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية.

وعادة ما يحدث تفاعل بين فـــلز الزنك وأيونات النحاس، وهو يوصف بأنه تغير تلقائى تتقل فيه بعض الإلكترونات ويمكن توضيحه كما يلى:

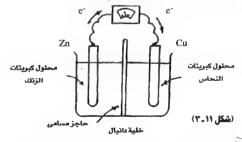
$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

ولا تعرف على وجه التحديد ميكانيكية انتقال هذه الإلكترونات، ومع ذلك يمكن اعتبار التفاعل السابق على أنه عبارة عن اتحاد بين نصفى تفاعلين.

$$Zn(s)$$
  $\longrightarrow$   $Zn^{2+}(aq) + 2e^{-}$   
2  $e^{-} + Cu(s)$   $\longrightarrow$   $Cu(s)$ 

وفى مثل هذه الخلية التلقائية يحدث نصف التفاعل عند قطبين مختلفين، وتتقل الإلكترونات عـبر الدائرة الكهربائية الخارجيـة بدلا من انتقـالها مبـاشرة بين فلز الزنك وأيونات التحاس.

وقد تم الاستفادة من هذا التفاعل في تصميم خلية لإنتاج تيار كهربائي عرفت باسم «خلية دانيال» "Daniell Cell" في شكل (١١ ـ ٣):



ويشتمل نصف الخلية الأيسر على قطب من فلز الزنك ومحلول كبريتات الزنك، ويحتوى نصفها الأيمن على قطب من فلز النحاس ومحلول كبريتات النحاس، ويفصل نصفا الخلية حاجز مسامى بمنع الخلط الميكانيكي بين المحلولين، ولكنه يسمح بمرور الأيونات بتأثير التيار الكهربائي.

وعند توصيل قطبا الخلية، أى عند توصيل قطب النحاس بقطب الزنك بسلك من خارج المحلول، تسرى الإلكترونات فى هذا السلك من قطب الزنك إلى قطب النحاس، ويتأكسد فلز الزنك إلى أيونات الزنك ويصبح قطب الزنك هو الأنود؛ لأن الإلكترونات تنتج عنده.

أما الإلكترونات الناتجة من تفاعل الأكسدة السابق، فإنها تترك الخلية، وتسرى فى اللدائرة الخارجية نحو قطب النحاس الذى يصبح الكاثود، وتستغل هذه الإلكترونات عند هذا القطب فى اخسترال أيونات النحاس إلى فلز النحاس الذى يتسرسب على القطب، وتعود بذلك هذه الإلكترونات إلى الخلية، لإحداث عملية الاختزال.

ويجب دائما الحفاظ على التعادل الكهربائى للمحلول، ففى المحلول المحيط بالقطب يجب أن يوجد دائما نفس المقدار من الأنيونات ذات الشحنة السالبة، الذى يتساوى مع مقدار الكاتبيونات ذات الشحنة الموجبة. ويشرتب على ذلك أن أيونات الكبريتات [SO<sub>4</sub><sup>2</sup>] تهاجر ناحية الأنود؛ كى تعادل تأثير أيونات الزنك [Zn<sup>2</sup>] التى نزلت إلى المحلول من قطب الزنك، والتى تهاجر بعيدا عن الأنود متجهة نحو الكاثود. وعند الكاثود تستغل الإلكترونات التى تصل إليه من الدائرة الخارجية فى اختزال أيونات النحاس [Cu<sup>2</sup>]

وكما ذكر من قبل يقوم الحاجر المسامى بمنع الخلط الميكانيكى للمسحلولين الموجودين في نصفى الخلية، وإذا أصبحت أيونات النحاس في تلامس مع قطب الزنك، فإن الإلكترونات سوف تتقل مباشرة بدلا من سريانها خلال الدائرة الكهربائية الداخلية. وفي أثناء العمل العادى لهذه الخلية لا يحدث مثل هذا الحدث الذي يعرف باسم الدائرة القصيرة؛ وذلك لأن أيونات النحاس تهاجر في الاتجاه البعيد عن قطب الزنك.

#### القوة الدافعة الكهريائية Electromotive Force:

عند استخدام محلولين مــن واحد مول من كــبريتات الزنك، وواحــد مول من كبريتات النحاس في خلية دانيال، فإنه يمكن تمثيل الخلية بالصيغة التالية:

$$Z_n(s) Z_n^{2+}(1M) Cu^{2+} (1M) Cu(s)$$



حيث تمثل الخطوط الرأسية الحدود الفاصلة بين الأوساط المختلفة في الخلية، وقد الصطلح أن يكتب أولا المادة التي تكون الأنود مثل الزنك، ثم بعد ذلك تكتب بفية المواد بترتيب يمكن معه تتبع التضاعل من الأنود نحو الكاثود في الخلية، وبحيث يكون آخر ما يكتب هو الكاثود مثل النحاس.

وينتج تيار كهربائي من الخليـة الجلفانية بتأثير ما يسمى بالقوة الدافـعة الكهربائية (emf) للخلية، وهمى تقاس عادة بالفرلت. ويلاحظ أنه كلما زادت قابليـة مواد الخلية للتفاعل، زادت قيمة القوة الدافعة الكهربائية للخلية، ومع ذلك فإن القوة الدافعة للخلية تعتمد أيضا على تركيز المواد المستخدمة فى تكوين الخلية وعلى درجة الحرارة.

وتعد القــوة الدافعة الكهــربائية قياســية [\*E] عندما تكون المواد المتــفاعلة والمواد النائجة من التفــاعل فى الحلية فى حالتهــا القياسية، وعــادة ما تعين قيم (\*E) بقياسات تجرى عند 40 سلزيوس.

والحالة القياسية لمادة جامدة، أو لسائل، هي الحالة التي يكون فيها الصلب نقيا، والسائل نقيا. أما في حالة الغازات أو المواد المذابة في محلول، فيجب أن تجرى لها تصحيحات بالنسبة لحيودها عن الحالة المسالية، والتي قد تنتج عن التجاذب بين الجزيئات، أو التجاذب بين الأيونات.

يمكن بالنسبة لهذا السياق التعبير عن فعالية الايونات، بـتركيـزاتها المولارية، والتعبير عن فعـالية الغازات بضغـوطها بوحدات الجو. وطبـقا لهذا التقـريب، سوف تشتـمل الخلية القـياسـية على أيونات تركـيزها واحـد مول (IM)، وعلى غازات (إن وجدت) عند ضغط واحد جو، وسوف نوضح التركيزات في الخلايا التي تحيد فيها تلك التركيزات عن القيم القياسية.

وإذا استخدمت القوة الدافسعة الكهربائية لخلية ما كمقياس يمكن الاعتماد عليه ء فإن الجهد اللازم لإحداث التفاعل في الخلية يجب أن يكون عند النهاية العظمى لقيمته التي يمكن الحصول عليها من الحلية ، وإذا سرت كمية محسوسة من الكهرباء في أثناء القياس، فإن فرق الجهد المقاس سوف يقل وذلك بسبب المقاومة الداخلية للخلية . ويضاف إلى ذلك أن الحلية عندما تعطى تيارا، فإن التفاعلات الكيميائية التي تحدث عند القطين سوف يتج عنها تغيرات في التركيز ينتج عنها كذلك نقص في فرق الجهد .

ويترتب على ذلك أنه يلزم قياس القوة الدافعة الكهربائية للخلية تحت ظروف خاصة أهمها عدم مرور كمية محسوسة من الكهرباء خلالها. ويتم قياس القوة الدافعة الكهربائية باستخدام ما يعرف باسم مقياس الجهد "Potentiometer". وتشتمل دائرة مقياس الجهد على مصدر ذى جهد متغير، وعلى جهاز لقياس هذا الجهد. وتوصــل الخلية المطلوب دراستهــا بدائرة مقياس الجهــد بطريقة تكون فيــها القوة الدافعة الكهربائية للخلية فى وضع مضاد للقوة الدافعة الكهربائية لجهاز قياس الجهد.

فإذا كانت القوة الدافعة الكهربائية للخلية ذات قيمة أكبر من تلك الخاصة بمقياس فرق الجسهد، فإن الإلكتسرونات سوف تسرى تلقسائيا في الانجاه المعستاد الذي يؤدي إلى تفريغ ذلك النوع من الخلايا. أما إذا كسانت القوة الدافعة الكهربائية لتيار مسقياس الجهد أكبر من تلك الخساصة بالخلية، فإن الإلكترونات سوف تسسرى في الاتجاه المضاد نما ينتج عنه انعكاس تفاعل الحلية.

وعند تعادل فمرقى الجهدين تماما فسموف يتوقف مسريان الإلكترونات في أى من الاتجاهبين، ويعرف ذلك الجسهد بالقموة الدافعة الكهربائية الانعكاسية (Reversible EMF) للخلية وقيمتها بالنسبة لخلية دانيال القياسية 1,1 فهلت.

وينطبق قانونا فاراداى على تفاعلات الخلية التلقائية مشل انطباقهما على خلية التحليل الكهربائسى، ولكن هناك أمر يلزم أخذه فى الاعتبار، إذ إن الكهرباء تتولد فى الحلية التلقائية نتيجة حدوث تفاعلى أكسدة واختزال متزامنين فى نصف الخلية عند الأنود وعند الكاثود على الترتيب، ويجب أن يحدث كلاهما إذا أريد للخلية أن تعطى تيارا. ويؤدى ذلك إلى إنتاج كصية من الكهرباء قدرها ٢ فاراد نتيجة لتأكسد واحد مول من الزنك عند الأنود، بالإضافة إلى اختزال واحد مول من أيونات النحاس عند الكاثود، والمعادلات الجزئية هى:

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^- \qquad \text{ ait } \text{If } \text{idea}$$
 
$$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu \text{ (s) }$$

وتقدر كسمية الطاقة الكهربائية بالجول (J) الناتجة من الخلية، وهي عبارة عن حاصل ضرب كميسة الكهرباء الناتجة بالكولوم، في قيمة القوة الدافعة الكهربائية للخلية بالقولت، أي:

$$C \times V = J$$

ويمكن حسماب كميــة الطاقة الكهــربائية الناتجة من الــتفاعل بين واحــد مول من الزنك، وواحد مول من أيونات النحاس كما يلى:

ويتضح من ذلك أن واحد ڤولت - كولوم عبارة عن واحد چول.

 $C \times V = J$ 

1 x 1 = 1

وأن قيصة القوة الدافعة الكهربائية للحسوبة أعالاه هي القوة الدافعة الكهربائية الانعكاسية لخلية دانيال القياسية (E)، وبالتالى فهى عبارة عن أقصى جهد يمكن الحصول عليه من هذه الحلية، وعلى ذلك فإن القيمة ٢١٧ كيلو چول، هي أقصى كمية شغل يمكن الحصول عليه من عمل هذه الحلايا، وأن أقصى كمية من الشغل المتاح، وهو عبارة عن الشغل الذى لا يتضمن شغل حجم / ضغط "Maximum net Work"، يمكن الحصول عليه من تفاعل كيميائي أجرى عند ثبات كل من درجة الحرارة والضغط، يوبعبر مقياسا للنقص في الطاقة الحرة «لهييس» "Gibbs Free Energy" بالنسبة للنظام وبالنسبة خلية دانيال القياسية:

$$\Delta G = -n FE$$
 حيث إن  $\Delta G = -212 KJ$ 

حيث (n) هو عدد المولات صن الإلكترونات التي تنشقل في التضاعل (أو عدد فاراداي الناتج)، (F) هي قيسمة الضاراد بالوحدات المناسبة، و(E) هي القوة الدافسعة بالقولت، فإذا عبر عن (F) بالمقدار ٩٦٫٥٠٠ كولوم فإن (۵G) الناتجة سوف تكون بالجول، ويرمز للتغيير في الطاقة الحرة والمستنبطة من القوة الدافعة القياسية بالرمز (۵G°).

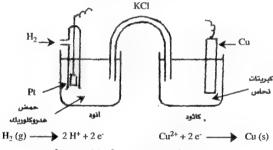
ويعتبر التغيير في الطاقة الحرة لتفاعل ما مقياما لقابلية التفاعل للحدوث، فإذا عمل شغل على نظام كي يحدث تغيرا، فإن هذا التغير لن يكون تسلقائيا. وعند درجة حرارة وضغط ثابتين يكون التسغير التلقائي هو ما يمكن الحصول منه على محصلة شغل مفيد. وبذلك فإنه بالنسبة لأى تضاعل تلقائي سوف تقل الطاقة الحرة للنظام، أى تصبح إشارة (ΔG) سالبة ويحدث ذلك فقط إذا كانت إشارة E موجبة، أى عندما يكون التفاعل تلقائي الحدوث ويصلح مصدرا للطاقة الكهربائية.

#### جهود الأقطاب Electrode Potentials:

سبق أن بينا أن التفاعل الكامل لأى خلية كهربائية، يمكن اعتباره مجموع نصفى تفاعلين، وهى التفاعلات التى تحدث عند الاقطاب. ويمكن بنفس الأسلوب اعتبار القوة المدافعة الكهربائية على أنها مجموع جهدى نصف الخلية، ولكن يستحيل تحديد القيمة المطلقة لجمهد نصف الخلية، ولكن يمكن تحمديد القيمة النسبية للقطب باستمخدام قطب قياس يعطى قيمة الصفر لجهده، ويتخدذ مرجعا تقاس عليه جهود أقطاب جميع أنصاف الحلاما.

والقطب المستخدم في عمليات قياس جمهد الاقطاب، هو قطب المهدووجين القياسي، وهو يستخدم تيارا من غاز الهدووجين يدفع تحت ضغط واحد جو فوق قطب من البلاتين مغطى سطحه بالبلاتين المجزأ تجزيئا دقيقا لزيادة مساحة سطحه، ويغمر هذا القطب في محلول حمضي يحتوى على أيونات الهدووجين [(qa) + H عند وحدة الفعالة.

ویوضح الشکل (۱۱ ـ ٤) قطب هدروچین قیــاسی موصل مع قطب من النحاس [Cu<sup>+2</sup>/ Cu] بکوبری ملحی یحتوی علی محلول مــرکز من کلورید البوتاسیوم، وذلك لتوصیل التیار بین نصفی الخلیة، ولکنه بمنع المزج المیکانیکی لمحلولی نصفی الخلیة:



 $C_{11}^{2+}$  / $C_{11}$  قطبان قياسيان أحدهما هدروچينی والآخر قطب (شکل  $^{11}$ 

ويمكن تمثيل هذه الحتلية كما يلى: Pt | H<sub>2</sub> | H<sup>+</sup> || Cu<sup>2+</sup> | Cu

حيث يكون قطب الهدروجين هو الأنود، وقطب النحاس هو الكاثود، ويشمير الخطان المتوازيان إلى القنطرة الملحية التي تصل بين نصفى الخلية، وقيمة القسوة الدافعة الكهربائية em f لهذه الخلية تساوى ٣٤٠ وثولت.

447

وتكون قيمة القوة الدافعة الكهربائية هي الفرق بين مجموع جهدى نصفى الخلية بالنسبة لنصف التفاعل الحساص بالأكسدة، ويشار إليه بالرمز E"ox، وجهد نصف الخلية بالنسبة لنصف التفاعل الخساص بالاختزال، ويشار إليه بالرمز E'red، أى أنه بالنسبة للخلية السابقة في شكل 11 ـ ٤ تكون تفاعلات نصفي الخلية.

$$H_2(g)$$
  $\longrightarrow$  2  $H^+ + 2 e^ E^*_{ox} 0.00 V$  الأنود  $Cu^{2+} + 2 e^ \longrightarrow$   $Cu$   $E^*_{red} 0.34 V$  الكاثود

ونظرا لاعتبار جهد قطب الهدروچين مساويا للصفر، فإن القوة الدافعة الكهربائية الكلية للخلية يعبر عنها بالقيمة القياسية لقطب النحاس Cu<sup>+2</sup>/Cu وهي ٣٤. - ڤولت.

وجدير بالذكر أن جهود الأقطاب المعطاة هي بالنسبة لأنصاف تفاعلات الاختزال، وإذا كتب الرمز "E فقط دون لاحقه، فإن ذلك يعني أنه خاص بنصف تفاعل الاختزال، أي يعني E°ed.

وعندما تتكون الخلية من قطب هدروچيني قياسي، وقطب من الزنك Zn<sup>+2</sup>/Zn قياسي، فإن قطب الزنك يكون هـو الأنود، وقيمة القوة الدافعة الكهـربائية لهذه الخلية تساوى ٧٤, . فولت، أي أن:

$$Zn(s)$$
  $\longrightarrow$   $Zn^{2+} + 2e^ E^*_{ox} + 0.76 V$   $2 H^+ + 2e^ \longrightarrow$   $H_2$   $E^*_{red} 0.00 V$   $= 100 M_{\odot}$ 

وتعرف القيمة ٧٦, ولت بجهد التأكسد، حيث إنها تمثل تفاعل التأكسد لنصف الخلية، ولكننا نعلم أن جهد القطب يمثل عادة جهد الاخترال، وكي يمكن الحصول على جهد القطب للزوج Zn<sup>+2</sup>/Zn، يجب تغيير إشارة جهد التأكسد، بحيث يكون الجهد الناتج ممثلا لعكس تفاعل نصف الخلية وهو جهد الاختزال.

$$2e^{-} + Zn^{2+}$$
 Zn  $E^{\circ}_{red}$  - 0.76 V

وليس من الضرورى أن تستخدم خلية تشتمل على قطب هدروچين قياسى كى نحصل على قيمة الجهد القياسى لقطب آخر، بل يمكن مثلا الحصول على الجهد القياسى لقطب النيكل Ni<sup>+2</sup>/ Ni باستخدام خلية منه ومن النحاس.

وقيمــة القوة الدافعة الكهربائيــة لهذه الخلية ٥٩. · ڤولت، ويعمل فيــها النيكل كانود.

$$Ni + Cu^{2+}$$
  $\longrightarrow$   $Ni^{2+} + Cu$   $E'_{cell}$  0.59 V

وبما أنه قد سبق تحديد الجهد القياسي لقطب النحاس Cu<sup>2+</sup>/ Cu.

فإنه بطرح هذه الثيمة الخاصة بنصف تفاعل الخلية من القيمة الكلية للخلية سوف محصل على جهد نصف الخلية الآخر، أي أن:

$$\dot{N}i$$
 Ni <sup>2+</sup> + 2 e E'<sub>OX</sub> + 0.25 V

ويترتب على ذلك أن جهـ قطب النيكل، وهو جهـ اختـزال، تكون له نفس القيمة مم تغيير إشارتها.

والجدول التالي بمثل الجهود القياسية للأقطاب المختلفة عند ٢٥ ملزيوس.

وترتب الجهود القياسية للأقطاب في هذا الجدول، بحيث تزداد القيم الموجبة لجهد الفطب، أى تزداد قابلية القطب للاختزال، وإذا اتحد أى زوج من الأقطاب لتكوين خلية جلفانية، فإن القطب الذى يحدث عنده نصف التفاعل من نوع الاختزال (أى الكاثود) يكون هو القطب الاذنى في الترتيب في الجدول. ويكون نصف التفاعل الحاص بالتأكسد عند الاقطاب ذات الترتيب الأعلى في الجدول.

ومثال ذلك، إذا تكونت خلية من قطبين قياسيين من الفضة والنيكل: Ag |Ag<sup>+</sup> || Ni<sup>2+</sup> | Ni

فإنه طبقا للقاعدة السابقة نجد أن:

Ni 
$$^{2+}$$
 + 2 e<sup>-</sup> Ni E<sup>\*</sup><sub>red</sub> - 0.250 V  
Ag  $^{+}$  + e<sup>-</sup> Ag E<sup>\*</sup><sub>red</sub> + 0.799 V

أى أن أيون الفضة له قابلية أكبر للاختزال، وبذلك يصبح هو الكاثود، على حين يصبح قطب النسيكل هو الأنود، ونظرا لأن نصف التفاعل الـذى يحدث عند الأنود هو تفاعل تأكسد، فإن جهد نصف هذه الحلية السابقة عبارة عن جهد تأكسد، ولذلك يجب تغيير إشارة جهد نصف الحلية Ni<sup>2+</sup>/Ni الموجودة بالجدول إلى E'nx.

$$2 \text{ Ag}^+ + 2 \text{ e}^-$$
 2 Ag  $2 \text{ F}^*_{red} 0.799 \text{ V}$  الكائرد

E" V	نصف التفاعل	
Υ,-εο-	Li ⁺+ e⁻ → Li	
Y,970 —	K *+ e⁻ → K	
- F+P,Y	$Ba^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ba$	
- FoA, Y	$Ca^{2+}+2e^{-}\rightarrow Ca$	
- Y1Y, Y	Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Na	
7,707 -	$Mg^{2+}+2e^{-} \rightarrow Mg$	
- YoF, 1	$Al^{3+}+3e^{-} \rightarrow Al$	
- F•AYA, Y	$2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$	
- AYFY, •	$Zn^{2+}+2e^{-} \rightarrow Zn$	
- ١٤٤ -	$\operatorname{Cr}^{3+} + 3 e^{-} \to \operatorname{Cr}$	
·, ££•Y -	$Fe^{2+}+2e^{-} \rightarrow Fe$	
- PY+3,+	$\operatorname{Cd}^{2+} + 2 e^{-} \to \operatorname{Cd}$	
۰,۲0۰ –	$Ni^{2+}+2e^- \rightarrow Ni$	
- 1771	$\operatorname{Sn}^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow \operatorname{Sn}$	
- ۲۲۱,۰	$Pb^{2+}+2e^{-} \rightarrow Pb$	
منقر	$2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- \longrightarrow \text{H}_2$	
+ ۲۳۲۷ ٠	$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$	
+ 170, •	Cu ++ e⁻ → Cu	
+ .0700 +	$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	
٠,٧٣١ ÷	$Fe^{3+}+3e^{-} \rightarrow Fe$	
·,V111+	$Ag^++e^- \rightarrow Ag$	
1,.007+	$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	
+ 0007, 1	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	
Y,AV++	$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	
1,774+	$O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O$	

وبجمع هاتين المحادلتين يمكن الحصول على الشفاعل الكلى للخلية، والحسصول كذلك على قوتها الدافعة الكهربائية:

$$Ni + 2 Ag^+ \longrightarrow Ni^{2+} + 2 Ag \qquad E^{\circ}_{cell} + 1.049 V$$

ويلاحظ أنه يجب ضرب نصف تفاعل الاختزال × ٢ ( Ag \* ) قبل جمع المعادلتين حتى تتعادل أعداد الإلكترونات مسع الإلكترونات المفقودة في تفاعل الاكسدة. وجدير بالمذكر أن قيمة E \* بالنسبة للقطب \*Ag / Ag والموجودة في الجدول لم تضرب × ٢؛ لأن قيمة جهسد القطب تعتمد على كل من درجة الحرارة وتركيز المواد المستخدمة في تكوين نصف الحلية.

#### مثال (٥):

استخدم قسيم جهد الأقطاب لمعرفة ما إذا كسانت التفاعلات التالية تلقسائية عندما تكون جميم المواد الموجودة عند وحدة الفعالية.

$$Cl_{2}(g) + 2 l^{+}(aq) \longrightarrow 2 Cl^{+}(aq) + I_{2} \qquad (i)$$

$$2 Ag(s) + 2 H^{+}(aq) \longrightarrow 2 Ag^{+}(aq) + H_{2}(g) \qquad (\downarrow)$$

$$1 \downarrow \downarrow \downarrow$$

 (أ) نلاحظ في هذا التفاعل أن 2b يختزل إلى Cl. ولذلك سوف نحتاج إلى E°<sub>red</sub> لهـذا النصف من التفاعل، كما نلاحظ أن f يتأكـــد إلى 2l، مما يجعلنا نحتاج إلى E°<sub>0x</sub> لهذا النصف من التفاعل، أى أن:

Cl<sub>2</sub> (g)+2e
$$\rightarrow$$
 2 Cl (aq)  $E^{\circ}_{red}$  1.36 V  
2 l (aq)  $\longrightarrow$  I<sub>2</sub>(s)+2e $\rightarrow$   $E^{\circ}_{ox}$  -0.53 V

$$Cl_2(g) + 2 l^2(aq) \longrightarrow 2 Cl^2(aq) + l_2(s) + 0.83 V$$

ويتضح بذلك أن القوة الدافعة الكهربائية الكلية وهي 0.83 V موجبة الإشارة وبذلك يكون هذا التفاعل تلقائيا.

(ب) في هذا المثال يتـــأكسد Ag، ولذلك نحتاج إلى E°<sub>ox</sub>، كما أن H سوف يختزل، ولهذا فنحن نحتاج إلى E°<sub>red</sub>.

111

2 Ag (s) + 2 H<sup>+</sup> (aq) 
$$\longrightarrow$$
 2 Ag<sup>+</sup> (aq) + H<sub>2</sub>(g) em f - 0.799 V

ونظرا لأن القوة الدافعة الكهربيــة الكلية سالبة الإشارة، (- ٧٩٩. - ڤولت) فإن هذا النفاعل غير تلقائي.

أما التفاعل المحسى الذي يحدث بين +H2 ،Ag ، فسوف يكون تفاعلا تلقاتيا؟ لأن القوة الدافعة الكهربائية ستكون موجبة الإشارة (+ ٢٩٩٩ , • قولت).

وهناك بعض العوامل التي يلزم أخذها في الاعتبار عند استخدام جدول جهود الاقطاب بغرض التنبؤ بحسار التفاعل الكيسميائي؛ ذلك لأن قيمة E تتغير بتغير التركيز، مما قد يؤدى إلى حدوث تفاعلات أخرى غير مسلائمة بين الأنواع المختلفة عند التركيزات العالمية. وهناك أيضا بعض التفاعلات الممكنة نظريا والتي قد تسرى بمعدل بطيء، وقد لا يكون لها تأثير عملي.

ويتطلب الاستخدام الصحيح للجدول السابق، دراسة جسميع أنواع أنسصاف تفاعلات الاقطاب بعناية تامة، التي تنطبق على الدراسة التي نقوم بها، قبل الإقدام على أي تنبؤ.

ويمكن التنبؤ على أساس أنصاف التفاعلات التالية:

$$3 e^{-} + Fe^{3+}$$
 Fe  $E^{*}_{red}$  - 0.036 V  $e^{-} + 2 H^{+}$   $H_{2}$   $E^{*}_{red}$  - 0.000 V

 $H_2$  بأن نواتج تفاعل الحديد مع  $H^4$  سـوف تكون عبـارة عن غاز الهـدووچين  $H^2$  ,  $\cdot$  ,  $\cdot$   $H^2$  ، حيث إن القوة الدافعة الكهربائـية للتفاعل التام تــاوى  $\cdot$  ,  $\cdot$   $\cdot$  , وأيونات الحديد  $\cdot$  حالت الفازية ، قولت ، ولكن حالة تأكسد الحديد ثنائى التكافؤ (II) تقع بين الحديد في حالته الفلزية ، وحالة تأكسده إلى الحديد ثلاثى التكافؤ (III) .

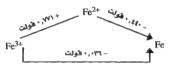
فيمجرد فقــد ذرة الحديد لإلكترونين وتصبح أيونا ثنائى التكافؤ +Fe<sup>2</sup> يحدث نوع من المقاومة لحدوث التأكسد.

$$e^- + Fe^{3+} \longrightarrow Fe^{2+}$$
  $E^{\circ}_{red}$  0.771 V

أى أن التفاعل يعطى الأيون ثنائي التكافؤ +Fe<sup>2</sup> فقط.

حيث نجد أن  $F^0_{ox}$  بالنسبة لتكوين أيون  $F^{c2}$  (التفاعل العكسى) عندما يتفاعل فلز الحديد مع أيـونات الهدروچين  $H^0$  تساوى +  $E^0$  ، قولت، وهمى أكبـر من تلك الحاصة بتكوين أيون  $E^{c3}$  وهمى تساوى +  $E^{c3}$  ، قولت، وبالتالى فإن التفاعل الأول هم التفاعل المفضل .

ويمكن تلخيص جهود القطب بالنسبة للحديد وأيوناته كما يلى:



ويوضح هذا المخطط تفسيــرا للتنبؤات السابقة، إذا تذكرنا أن النـــأكسد هو عكس العلاقة المرادفة لجهد القطب.

### التغير في طاقة جيبس الحرة ( $\Delta G$ ) والقوة الداهمة الكهريائية (E):

كما ذكرنا سالف فإن قيمة القوة الدافعة الكهربائية القياسية E° لأى خلية تعتبر مقياسا للنقص في قبيمة التغير في طاقة جيبس القبياسية الحرة "ΔG لتفاعل هذه الحلية طبقا للمعادلة التالية:

$$\Delta G^{\circ} = - n E^{\circ} F$$

ومن هذه المُعادلة بمكن حــــاب قيم °ΔG إذا عرفت قيم °E. وفيمــا يلى مثال يوضح ذلك.

مثال (٦):

احسب ΔG° للتفاعل:

وذلك بالاستعانة بقيم °E الموضحة بالجدول الخاص بذلك.

الحل: باستخدام قيم °E لانصاف خداديا التفاعل المذكور عالب نحصل على المعادلات التالمة:

2 Ag (s) + 2 Cl<sup>-</sup> (aq) 
$$\longrightarrow$$
 2 Ag Cl (s) + 2 e<sup>-</sup>  $E^*_{ox}$  - 0.222 V  
2 e<sup>-</sup> + Cl<sub>2</sub>(g)  $\longrightarrow$  2 Cl<sup>-</sup> (aq)  $E^*_{red}$  + 1.359 V

وحيث إن قيمه n في المحادلة  $\Delta G^* = -n$   $\Delta G^* = -n$  عكن تحديدها من عمد الإلكترونات المشخدمة في التضاعل، وهي هنا ٢ (حيث تم استخدام ٢ مول من الألكترونات) ويتطبق للعادلة للحصول على " $\Delta G$ 

$$\Delta G^{\circ} = -(2)(1.137)(96500)$$

مثال (٧):

احسب قيمة °ΔS للتفاعل التالي:

$$2 \text{ Ag (s)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)} \longrightarrow 2 \text{ Ag Cl (s)}$$

علما بأن °ΔH لهذا التفاعل هي – ٢٥٤ كيلو چول.

الحل: باستخدام قيمة °ΔG التى تم الحصول عليها من المسألة السابقة لنفس التفاعل وباستخدام المعادلة التالية (انظر باب الديناميكا الحرارية).

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$$

محصل على قيمة °ΔS، علما بأن درجة الحرارة عند الظروف القياسية هي ٢٥س، أي ٢٩٨ مطلقة.

وعليه فإن:

 $-219.4 = -254.0 - T \Delta S^{\circ}$ 

$$\Delta S^{\circ} = \frac{\Gamma, \times \Upsilon \xi, \Gamma}{\Gamma, \times \Upsilon \xi} = \Delta S^{\circ}$$
 درجة مطلقة.

## العلاقة بين ثابت اتران التفاعل (K) والقوة الدافعة الكهربائية (E):

من المعروف أن العلاقــة التى تربط التغير فى طاقــة چيبس الحرة، وثابت الاتزان لتفاعل ما هى:



$$\Delta G^{\circ} = -2.3 \text{ RT log K}$$

وحيث إن لدينا علاقة سابقة تربط بين "ΔG، E" كالآتي:

$$\Delta G^{\circ} = -n E^{\circ} F$$

فإنه يمكن مساواة المعادلتين السابقتين ونحصل على الآتى:

 $n E^{\circ} F = 2.3 RT \log K$ 

$$E^{\circ} = \frac{2.3 \text{ RT log K}}{\text{n F}} \qquad \therefore$$

وحين تتم القياسات عند الظروف القياسيـة، فإن درجة الحرارة يتم التعويض عنها بالقيمة ۲۹۸ مطلقة، وياستبدال كل من F،R بقيمها فى المعادلة السابقة نحصل على ما يلى:

$$E^{\circ} = \frac{0.05916}{n} \log K$$

وعليـه يمكن الاستـعانة بقـيم "E لأى تفـاعل حسـاب ثابت انزان هذا التفـاعل باستخدام المعادلة السابقة .

مثال (٨):

احسب ثابت الاتزان لهذا التفاعل (K).

$$K = [Fe^{3+}] / [Fe^{2+}] [Ag^{+}]$$

ومن أنصاف تفاعل الخلية وقيم °E لكل منها نحصل على الآتى:

Fe<sup>2+</sup> 
$$\longrightarrow$$
 Fe<sup>3+</sup> + e<sup>-</sup>  $\to$  E<sup>o</sup><sub>ox</sub> = -0.771 V  
e<sup>-</sup> + Ag<sup>+</sup>  $\longrightarrow$  Ag (s)  $\to$  E<sup>o</sup><sub>red</sub> = +0.799 V

بالجمع 
$$Fe^{2+} + Ag^{+}$$
 .  $Fe^{3+} + Ag$  (s)  $E^{\circ}_{cell} + 0.028 V$ 

$$E'' = \frac{0.0592 \text{ V}}{1.000 \text{ kg}}$$

. YEO

$$+0.028 \text{ V} = \frac{0.0592 \text{ V}}{1} \log \text{ K}$$

$$\log K = 0.47$$

$$3 = K$$

٠.

## تأثير التركيز على القوة الدافعة الكهربائية للخلية،

لاحظنا فيما سبق أننا لم نعبر عن أى تركيزات عند الإشارة إلى المحاليل المستخدمة في الخلايا المستخدمة حتى الآن؛ لأننا افترضنا القياسات عند الظروف القياسية، وهي تعنى التركيزات واحد مول لكل لتر، وأن درجة الحرارة ٢٥ س. ولكن في الحيلة العملية فإننا نستخدم تركيزات غير الوحدة، وحين يتم استخدامها يجب الإشارة إلى ذلك في صيفة الحلية حتى يمكن التصويض بها عند محاولة حساب قيمة E لهذه الحلايا. ولقد أوضح العالم نرنست "Nernst" أن العلاقة بين E " وتركيزات المهادخلة والناتجة من الفاعل هي على النحو التالي للتفاعل التالي:

$$w W + x X \xrightarrow{} y Y + z Z$$

$$E = E^{\circ} - \frac{2.3 RT}{n F} \cdot \log Q$$

حيث Q تحسب من المعادلة:

$$Q = [Y]^{y} [Z]^{z} / [W]^{w} [X]^{x}$$

ويوضح القوس [ ] قيم تركيزات المواد الناتجة من التفاعل، وقد تم التعويض بها بدلا من التركيزات الفعالة؛ نظرا الأن أغلب القياسات تتم عند تركيزات منخفضة يصبح عندها التركيز الفعال معادلا تقريبا للتركيزات العادية. ولتوضيح استعمال المعادلة السابقة نستعرض الأمثلة التالية:

مثال (٩):

احسب E لنصف الخلية Zn2+/Zn علما بأن تركيز +Zn2 هو ١,٠ مولاري.

الحل: طبقا لتفاعل نصف الخلية السابقة فإن:

$$Zn^{2+} + 2e^{-}$$
 Zn  $E^{\circ}_{red} = -0.76 \text{ V}$ 

ويتعيين Q نجد أن:

$$Q = [Zn] / [Zn^{2+}]$$

E = E° - 
$$\frac{0.0592}{2}$$
 log  $\frac{1}{[Zn^{2+}]}$   
= -0.76 - 0.0296 log  $\frac{1}{0.1}$   
E = -0.79 V

مثال (۱۰):

احسب E° و للخلبة التالية:

مستخدما قيم °E لأنصاف الخلايا المعروفة في الجدول الحاص بذلك.

الحل: طبقا لما ذكرناه في هذا الباب فإنه:

ب ـ الاختزال يحدث عند الكاثود، وهو قطب الكلور:

$$2 e^{-} + Cl_2 \longrightarrow 2 Cl^{-} \qquad E^{\circ}_{red} = +1.36 \text{ V}$$

وحيث إن Y = n وباستخدام معادلة نرنست

E = E° - 
$$\frac{0.0592}{2}$$
 log  $\frac{[C\Gamma]^2[Ni^{2+}]}{PCI_2}$   
= + 1.61 - 0.0296 log  $\frac{(0.2)^2(0.01)}{(1)}$  )  
= + 1.61 - 0.0296 log 0.0004  
= + 1.61 + 0.10  
= + 1.71 V

مثال (۱۱):

إذا أعطيت خلية جلفانية تفاعلها كالآتي:

$$Mg(s) + 2H^{+} \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + H_{2}(g)$$

وقيمة ٢,٣٦٣ = E°cell ڤولت.

احسب تركيز أيون الهدروچين [H+] في الخلية التي بها تركيز [ Mg<sup>2+</sup>] = واحد مولاري، وضغطه الهدروچيني P<sub>H2</sub> = واحد جو، وقيمة ۲٫۰۹۹ = E<sub>cell</sub> قولت.

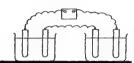
الحل:

E = E<sup>\*</sup> - 
$$\frac{0.0592}{2}$$
 log  $\frac{[Mg^{2+}][PH_2]}{[H^+]^2}$   
+ 2.099 = + 2.363 -  $\frac{0.0592}{2}$  log  $\frac{1}{[H^+]^2}$   
∴  $[H^+]$  = 3.5 × 10<sup>-5</sup> M  
∴ pH = - log  $[H^+]$   
= 4.46

# الباب الثانم عشن

# الحالة الغروانية

#### Colloidal State



تذوب كثيرا من المواد في الماء، مثل السكر وملح الطعام، مكونة محلولا رائقا، ولا يمكن فصل المادة الذائبة من المحلول لا بالترشيح ولا بالمترسيب بالجاذبية الأرضية، ولهذا يعرف هذا النوع من المحاليل باسم المحاليل الحقيقية "True Solutions"؛ لأنه لا يمكن رؤية جسيمات أو جزيشات المذاب بالعين المجردة، كما أن المحلول أصبح متجانسا في كل جزء من أجزائه.

وهناك مواد أخرى لا تذوب فى الماء، مثل الطباشير، فمهما رج المحلول، فإنه يمكن رؤية دقائق الطباشير وهى معلقة فى الماء، وإذا تركنا للحلول جانبا مدة من الزمن فإن دقائق الطباشير صوف تتجمع فى قاع الإناء.

وإذا فرضنا أننا وضعنا مادة من النوع الشانى فى سائل ما، فـإننا نحصل بذلك على طورين، طور سائل يتكون من السائل المستخدم، وطور صلب يتكون من جسيمات المادة المعلقة فى السائل. <sup>\*</sup> .

وإذا استطعنا تخفيض حجم جسيمات المادة المعلقة، فإننا سنصل إلى مرحلة لا نستطيع فيها رؤية هذه الجسيمات الصغيرة بالعين المجردة، فيهى قد انتشرت في السائل، ويبدو لنا السائل متجانسا تمام التجانس، ولكننا نستطيع رؤية هذه الجسمات مع ذلك إذا اسستخصدمنا الميكروسكوب الفسائق "Ultramicroscope".

وتمثل هذه الحالة الأخيرة الأنظمة الغروانية، وتسمى جسيمات المادة بالطور المنتشر، ويسمى السائل بوسط الانتشار.

ويتضح من ذلك أن الفرق بين للحلول الحـقيقى والمحلول الغروانى هو فى حجم جـسيمات المادة المتـشرة فى السائل، فيـتراوح قطر الجسيـمات فى أغلب المحاليل الغروانيـة بين ١ ـ ١٠٠ مليـمـيكرون، أى يتـراوح بين ١٠٠ - ٢٠٠ من السنيمـتر، وعلى ذلك فإن الطور المنتشر غيـر مستمر، أى أنه يلزم للانتقـال من جسيم إلى آخر، عبور وسط الانتشار، وهو السائل الذى يعد وسطا مستمرا.

وقد كان العمالم جراهام هو أول من لاحظ أن هناك مواد تمر في خلال الأغمشية شبه المنفذة مثل المسكر والملح، وأطلق عليها اسم المتبلورات Crystalloids، وأن هناك مواد أخرى مثل الچيلاتين والغراء لا تمر من خملال هذه الأغشية، وأطلق علميها اسم الغروانيات Colloids نسبة إلى الغراء الذي كان يستخدمه في تجاربه.

ولا تعد المحاليل الغروانية قاصرة على المواد العضوية، فهناك كثير من المواد يمكن تحضيرها في حالة غروانية تحت ظروف خاصة، مثل بعض الأملاح وبعض الفلزات.

### أنواع المحاليل الفروانية،

هناك ثمانية أنواع من المحاليل الغروانية، وهي:

- 1 \_ غاز منتشر في سائل مثل الرغوة Foam.
- ٢ \_ غاز متشر في مادة صلبة كما في بعض المعادن Minerals.
  - ٣ \_ سائل منتشر في غاز مثل الضباب Fog.
  - ٤ ـ سائل منتشر في سائل مثل المستحلبات Emulsions .
    - ٥ ـ سائل منتشر في مادة صلبة مثل الهلام (چل Gel).
      - ٦ \_ مادة صلبة منتشرة في غاز مثل الدخان Smoke.
        - ٧ ـ مادة صلبة منتشرة في سائل مثل الصول Sol .
- ٨ ـ مادة صلبة متتشرة في مادة صلبة أخرى مثل الزجاج الملون.

# طرق تحضير الغروانيات:

توجد طريقــتان أســاسيتــان لتحضــير الغــروانيات هما طريقــة الانتشــار وطريقة التكثيف.

#### أولا - طرق الانتشار Dispersion،

بعض المواد تكون محاليل غروانية بمجرد تدفيئتها في وسط انتشبار مناسب لها، ومن أمثلة هذه المواد الچيلاتين والنشا في الماء. ولكن كثيرا من المواد الاخرى تحتاج إلى

10.

تفتيت جسيماتها الكبيرة إلى جسيمات يصل حجمها إلى حجم الجسيمات الغروانية، ويتم ذلك بإحدى الطرق التالية:

## ١ \_ التفتيت الميكانيكي:

تشفيمن هذه الطريقة سحق المادة إلى مسحوق ناعم تحت وسط الانتشار في مطاحن خاصة، حيث تنتشر الجسيمات صفيرة الحجم على هيئة محلول غرواني.

# ٢ \_ إزالة عامل التجمع:

إذا كانت الجسيمات الغروانية قد ترسيت من المحلول؛ نتيجة الإضافة عامل ساعد على تجمعها وترسيبها، فإنه يمكن بإوالة الزيادة من هذا العامل عودة هذه الجسيمات إلى المحلول الغرواني، ومثال ذلك أنه إذا أزيلت أملاح الأمونيوم من راسب كبريتيد الزنك في المجموعة الرابعة، فإن كبريتيد الزنك قد يعود إلى تكوين محلول غرواني.

# ٣ \_ إضافة عامل تجزئة Peptizing Agent:

وجد بالتجربة أن بعض المواد تساعد على تفتيت بعض الرواسب وتحويلها إلى غروانيات، ومثال ذلك إضافة كبريتيد غروانيات، ومثال ذلك إضافة الماء إلى الأصماغ أو الجيلاتين، وكذلك إضافة كبريتيد الهدوجين إلى كبريتيد الصدوديوم إلى هدوكسيدات بعض الفلزات، أو إضافة هدوكسيدات بعض الفلزات، ويبدو أن الأيون المشترك هو العسامل المؤثر في عملية التجزئة في بعض هذه الحالات.

# ٤ \_ التفتيت بالكهرباء:

عند إمرار شرارة كهربائية بين قطبين من المفاز المراد تحضير ملحلول غروانى منه تحت سطح الماء، فإن بعض هذا الفلز يتبخر ثم يتكثف إلى محلول غروانى، ويمكن اعتبار هذه الطريقة من طرق التكثيف؛ بسبب تبخر الفلز بفعل التيار الكهربائى، ثم تكثيفه على هيئة جسيمات غروانية بفعل الماء. وقد حضرت بهذه الطريقة التى عرفت باسم قطريقة بريديج، نسبة إلى مكتشفها، محاليل غروانية من كثير من الفلزات مثل البلاين والبالديوم والإيريديوم والذهب والفضة.

## ه .. بالتفنيت الكهروكيميائي Electrochemical:

عند وضع كاثود من الرصاص فى محلول هدروكسيد الصوديوم وإمرار التميار الكهربائى فى المحلول، فإنه عندما تزيد شمه التيار عن قيمة حرجة معينة، يتفتت فلز الرصاص ويتلون المحلول باللون الأسود؛ نتيجة لتكون محلول غروانى من الرصاص فى

(Y01)

الماء. ويعتقد أنه يتكون في أول الأمر ملغم مؤقت أو سبيكة مؤقـة بين الـرصاص والصوديوم التي تشفتت بعد ذلك في وجـود الماء. ويمكن تحضيـر محاليل غـروانية من الزئبق والبزموت والقصدير بنفس الأسلوب.

# ٦ ـ باستخدام الموجات فوق الصوتية Ultrasonic Waves:

الموجات فوق الصوتية موجات عالية التردد ولا يمكن للأذن سماعها، وهى تتميز بطاقتها الميكانيكية العالية، ويمكن استخدامها لتفتيت الفلزات إلى جسيمات فى نطاق حجم الجسيمات الغروانية،

# ثانيا - طرق التكثيف Condensation:

يتم فى هذه الطريقة تجميع الجزيئات أو الجسيمات الصغيرة إلى جسيمات أكبر يصل حجمها إلى حجم الجسيمات الغروانية، ويتم ذلك عادة بإحدى الطرق التالية:

## ١ \_ الاختزال:

يتم في هذه العملية اخستزال الامالاح أو الاكاسيمد بواسطة الهمدارين أو الفرمالدهيد. كذلك استخدم غاز الهمدوچين لاختزال أكسيد الفضة إلى الفضة الغروانية. وقد أمكن بهذه الطريقة تحضير محاليل غروانية من كل من الذهب والبلاتين والبالديوم، ووجد أن إضافة قدر صفير من الصمغ العربي أو الجيلاتين يساعد على تكوين المحلول الغرواني. ويجب عدم استخدام إلكتروليتات في هذه الطريقة؛ لأن الإكتروليتات تساعد على ترسيب الجسيمات الغروانية.

# ٢ \_ الأكسدة:

عندمـا تتكون مادة غـير ذائبـة فى تفاعــل الاكســدة، فقــد يتكون منها مــحلول غروانى. ومثال ذلك تأكسد كبريتيد الهدروچين بواسطة ثانى أكسيد الكبريت، وينتج فى هذه الحالة الكبريت الغروانى.

#### ٣ ـ التحلل المائي:

يمكن الحصول على محاليل غروانية من بعض هدروكسيدات الفلزات بتسمخين مركبات الكلوريدات أو الأسيتات، أو نترات هذه الفلزات. وما يحدث في هذه الحالة هو التحلل المائي لهذه الأملاح السابقة وتحولها إلى هدروكسيدات غروانية. ومثال ذلك تسخين محلول كلوريد الحديديك إلى درجة الغليان، فبعد مرور مدة قصيرة من الزمن يتحول لون المحلول من الأصفر إلى اللون البنى؛ نتيجة لتكون هدروكسيد الحديد بواسطة التحلل المائي.

ولا تستخدم أسلاح الكبريتات في هذه الطريقة؛ لأن أيون الكبريتات يسعجل بترسيب الجسيمات الغروانية الناتجة.

# ٤ ـ التبادل المزدوج:

يمكن الحصول على محلول غروانى بالتبادل المزدوج بين كاشف ومحلول غروانى آخر، ومثال ذلك تضاعل كبريتيد الهدروچين مع محلول غروانى من هدروكسيد الرصاص، وينتج فى هذه الحالة محلول غروانى من كبريتيد الرصاص. كذلك أمكن تحضير محلول كبريتيد الفضة الغروانى بتضاعل للحلول الغروانى للفضة مع محلول الكبريت الغروانى.

## ٥ \_ الطريقة الكهربائية:

يستخدم في هذه الطريقة قـوس بريديج الكهـربائي وسـبق ذكـرها في طرق الانتشار، ومع ذلك يمكن اعتبارها أيضا من طرق التكثيف؛ لأن الشرارة الكهربائية تحول الفلز الذي تتكون منه الأقـطاب إلى بخار يعـاد تكثيـفـه بعد ذلك بواسطة السـائل إلى محلول غرواني (صول). ويستخدم في هذه الطريقة تيار مستمر شدته بين ٥ ـ ١٢ أمبير ويصرا جهده إلى ٢٠ ـ ٢٠ أولت.

وقد يساعد فى هذه الطريقة إضافة عامل تفتيت أو تجـزئة، و إضافة إلكتروليت مثل بيكبريتيت الصوديوم.

# ٦ - تبادل المذيب:

يذوب الكبريت فسى الكحول، ولكنه لا يذوب فى الماء، ولهمذا إذا أضفنا كمسية كبسيرة من الماء إلى محلول الكبريت فى الكحول يحسدث ترسيب للكبريت على هيسئة كبريت غروانى فى الماء، ولهذا تعرف هذه الطريقة باسم تبادل المذيب.

## ٧ ـ التفكك بالضوء:

فى حالات خاصة يتكون للحلول الغروانى عندمــا يترسب أحد المركبات بواسطة الضوء، وقد حضر الذهب الغروانى بهذه الطريقة.

# تنقية المحاليل الغروانية:

المحاليل الغروانية المحـضرة بالطرق السابقة، عادة ما تكون مـختلطة ببعض المواد المتبلورة، ويمكن التخلص من هذه المواد بإحدى الطرق التالية:

·Yor

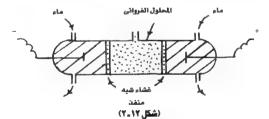
## ١ - الفصل الفشائي (الديلزة) Dialysis؛

المحلول منفذ يسمح بمرور المواد المتبلورة، ولا يسمح بمرور المواد المتبلورة، ولا يسمح بمرور المواد المتبلورة، ولا يسمح بمرور المغروانيات. ويوضع للحلول الغرواني في داخل هذا الغشاء، شم يغمر في إناه به ماء نقى يتحدد باستمرار، فتفذ جزيئات المادة المتبلورة أو أيوناتها من خلال الغشاء ويحملها معه الماء، ويتبقى للحلول الغرواني

فى داخل الغشاء فى حالة نقية، ويمكن الإســراع بعملية الديلزة برفع درجة الحرارة؛ لأن معامل انتشار الإلكتروليت يزداد بنحو ٢ ٪ لكل درجة سلزيوس.

## ٢ - الفصل الفشائي الكهريائي Electrodialysis:

يساعد المجال الكهربائي على إزالة الإلكتروليتات من المحاليل الغروانية. ويستعمل في هذه الطريقة جهاز كما في الشكل التالي (١٣ ـ ٢)، يتكون من ثلاث حجرات، بوضع المحلول الغرواني في الحجرة الوسطى، على حين تملا الحجرتان الطرفيتان بالماء وتوضع بها الاقطاب الكهربائية، وتفصل الحجرتان الطرفيتان عن الحجرة الوسطى بغشائين شبه منفذين.



ويؤدى مرور التبار الكهربائي في الدائرة إلى الإصراع في هجرة أيونات الإلكتروليت من المحلول الغرواني إلى الماء.

## ٣ - الترشيح الفائق Ultrafiltration.

الجسيمات الغروانية رغم كبر حجمها عن حجم الجزيئات، إلا أنها تستطيع المرور خلال مسام ورق التبرشيح المعتاد، ولذلك تستخدم أنواع خاصة من ورق الترشيح بعد غمسها في الجيلاتين أو الكلوديون وتقويتها بواسطة الفورمالدهيد في حالة الجيلاتين، وذلك لتضييق مسامها حتى تمنم مرور الجسيمات الغروانية.

وعادة ما يستعمل ضغط مرتفع فى عـملية الترشيج الفائق قد يصل إلى نحو ٢٠ جو، ويمكن استخدام أنواع أخرى من الأغشية مثل السيلوفان وغيرها، بحيث تمر بها جزيئات المادة المتبلورة ولا تمر بها الجسيمات الغروانية.

# الخواص العامة للمحاليل الغروانية:

يمكن تقسيم للحاليل الغروانية إلى نوعين، يعرف النوع الأول منهما باسم كاره للماء "Lyophobic" وعندما يكون الماء «و وسط الانتشار يسمى كاره للماء "Hydrophobic"، ويعرف النوع الثانى منهما باسم محب للسائل "Lyophilic"، وعندما يكون الماء هو وسط الانتشار يعرف باسم محب للماء، أو أليف الماء "Hydrophilic".

ويمكن بيان الفرق بين هذين النوعين من المحاليل الغروانية بمقارنة خواص بعض المحاليل الغروانية الكارهة للسائل مثل المحاليل الغروانية للفلزات أو بعـض الكبريتيدات مثل كبريتيد الزرنيخ، بخواص بعض الغروانيسات المحبة للسائل مثل الجيلاتين، كما في الجدول التالي:

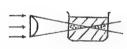
ويجب ملاحظة أن هناك أنـواعا من المحاليل الغـروانية تقع خواصـها وسطا بين هذين القسمين السابقين، ومن أمثلتها بعض الهدروكـسيدات مثل هدروكسيد الألومنيوم وهدروكسيد الحديديك.

## الخواص الصّوئية Optical Properties

إذا أمر شعاع من الضوء في سنائل نقى أو محلول رائق مثل محلول السكر في الماء، فإنه لا بمكن رؤية هذا الشعاع إذا نظر إليه من اتجاه متعامد على مساره في للحلول.

أما إذا أمر شعاع الضوء فى محلول غروانى، فإنه يمكن رؤية هذا الشعاع؛ وذلك لأن الجسيمات الغروانية قد أدت إلى تشتيت الضوء، وهى تشبه فى فعلها هذا ما تفعله ذرات الغبار المعلقة فى الهواء فى شعاع من الضوء داخل حجرة مظلمة.

الجِيلاتين	كبريتيد الزرنيخ	
صول محب للسائل	صول کارہ تلسائل	
١ - انعكاسى، فالمادة الصلبــة الناتحــة من	۱ - غير انعكاسى، فعند تبخيره أو تبريده	
نوع الجل (الهـلام) ويمكن إعـادتهــا إلى	لا يمكن إعادته إلى صول مرة أخرى	
صول بإضافة السائل.	بإضافة السائل.	
۲ - يمكن تحضير صول عالى التركيز من	٢ - تركيز الجسيمات الغروانية في الصول	
الچيلاتين.	منخفض.	
٣- لا يمكن مشاهدة حركة الجسيمات	٣ الطاقة الحركية للجسيمات عالية،	
تحت الميكروسكوب الفائق.	ويمكن رؤيتها بالميكروسكوب الفائق.	
٤ - تزيد لزوجة الصول كثيرا على لزوجة	ا - لا تزيد لزوجة المحلول الفرواني على	
السائل.	لزوجة السائل.	
0 – لا تترسب بإضافة كميات صفيرة من	٥ – يمكن ترسيب الجسيمات الغروانية	
الإلكتروليت.	بكميات صغيرة من الإلكتروليت.	



وقد کان فارادای هو أول من لاحظ هذه الظاهرة، ولـکن "تنداله" "Tyndall" هو أول -من قام بدراسـتها، ولهذا سـمیت باسم ظاهرة " تندال، ووجد أنه إذا صر شعـاع من الضوء فی

وسط به طور غير مستمر (جسيمات) يصل حجمها إلى طول موجة شعاع الضوء، فإن هذا الشعاع سوف يتشتت ونحصل على ما يسمى بمخروط تندال كما فى الشكل المقابل. وقد تكون هذه الجسيمات أصغر من أن ترى بالميكرسكوب، ولكن يمكن أن يرى تشتت الضوء الناتج عنها.

# الخواص الحركية والحركة البراونية:

عند النظر إلى محــلول غروانى بواسطة الميكرسكوب الفائق، نجــد أن جسيــمات المادة الغروانية تتحرك حركة عشوائية فى وسط الانتشار. وقد كنان عالم النبات «روبرت براون» "Robert Brown" أول من لاحظ هذه الحركمة عندما وضع بعض حبوب اللقباح في الماء، ولهذا سنميت هذه الحبركة باسم «الحركة البراونية» "Brownian Movement" نسبة إليه.

وقد لوحظ فيما بعد أن هذه الحركة قد لوحظت بالنسبة لجميع الجسيمات المعلقة في سائل، وهي لا تعتمد على طبيعة هذه الجسيمات ولا على طبيعة السائل، وقد فسرت هذه الحركة العشوائية على أنها جاءت نتيجة للاصطدامات المتوالية لجزيئات وسط الانتشار بجسيمات المادة المعلقة. ومن الطبيعي أنه كلما صغر حجم هذه الجسيمات، وادت السرعة التي تتحرك بها، ولذلك نجد أن الحركة البراونية أعلى ما يمكن في حالة الغروانيات الكارهة للسائل أو للماء؛ لان جسيماتها لا تحيط نفسها بجزيئات السائل وبذلك تكون خفية الوزن، أما الغروانيات المحبة للسائل أو للماء فهي تكون عادة كبيرة المججم؛ لان جسيماتها تحيط نفسها بعديد من جزيشات السائل أو الماء، وبذلك تقل حكتها.

## الخواص الكهربائية والإلكتروفورية Electrophoresis

وجد أن الجسيمات الغروانية تحمل عادة شمحنة كهربائية متجانسة، وقد تم إثبات ذلك بوضع صول غروانى فى مجال كهربائى، ولوحظ أن جسيمات المادة الغروانية تتحرك جميعها فى اتجاه واحد تبعا لنوع الشحنة الكهربائية الحاملة لها.

ويعرف انتقال الجسيمات الغروانية بتأثير التيار الكهربائي باسم والإلكتروفورية، ويمكن تفسير هذه الخاصية بوجود طبقة كهربائية مزدوجة على السطح الفاصل بين الطور المنتشر بين وسط الانتشار.

ويمكن تعيين السرعـة التي تتحرك بها الجـسيمات الغروانيـة في المجال الكهربائي بواسطة العلاقة التالـة:

#### $V = ZDE/4\Pi n$

حيث V = سرعة الجسيمات المشاهدة.

Z = جهد زيتا.

D = ثابت العزل للوسط.

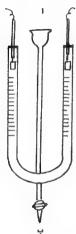
Mobility" - عمال الجهد، وعلى ذلك فإن  $\frac{V}{E}$  تمثل حركية الجسيمات E . = = معامل اللزوجة .

ويتبين من هذه العلاقة أنه يمكن تعيين جهد زيتا (Z) بالنسبة لجسيمات الغرواني إذا علمت حركية هذه الجسيمات "Mobility".

ولتعيين حركية الجسيمات الغروانية يستخدم جهاز كما الشكل المرفق، وهو يتكون من أنبوبة على هيتة حرف U وفرعاها مدرجان، ومتـصل بها أنبوبة أخرى بها قمع (1) وفي نهايتها صنبور (ب).

وتبدأ التجربة بملء الأنبوبة الوسطى من الكأس إلى الصنبور بالمحلول الغرواني. وتملأ الأنبوبة لل بماء توصيله الكهربائي النوعى مماثل لتوصيل الصول، ويلاحظ آلا يزيد ارتفاع الماء في فرعا الأنبوبة لل على ٣ ستتيمسترات. ويوضع الجهاز باكمله بعد ذلك في الترموستات، وعند اتزان درجة حرارة الجهاز يفتح الصنبور باحتراس للسماح للصول بالدخول إلى فرعى الأنبوبة، ويجب الحفاظ على سطح التماس الفاصل بين الماء والصول ظاهرا.

ويوضع بعد ذلك قطبان من البلاتين في فرعى الانبوية بينها فرق في الجهد نحو ١٠٠ قولت. وعند إغلاق الدائرة الكهربائية يبدأ سطح الانفصال في أحد فرعى الانبوية في الارتفاع تدريجيا، على حين يبدأ سطح الانفصال في الفرع الآخر في الهبوط. ويتم تسجيل سرعة هذه الحركة ولتكن السرعة (٧). ولتعين ممال الجهد (٤) يجب معرفة فرق الجهد الفعال بين القطين، وعند معرفة قيمن تعين حركية الجسيمات الغروانية.



وقد نين من كثير من التجارب أن حركية الجسيمات الغروانية تصل إلى نحو Y - Y سم/ ثانية، وهي تكافئ تقريبا السرعية التي يتحرك بها أيون الكلوريد تحت عمال من الجهد يصل إلى واحد قولت كل سنتيمتر، وتصل هذه السرعة إلى Y - Y

ويلاحظ أن الجسيمات الغـروانية التي تحمل شحنة سالبة مثل جسيمات الكبريت الغرواني تتـحرك ناحية القطب الموجب، أمــا الجسيمات الــتى تحمل شحنة موجــبة مثل جسيمات هدروكسيد الحديد فتتجه نحو القطب السالب. وفى حالة الغروانيات المحبة للماء، مثل البروتينات، تحمل جسيماتها شحنات متجانسة، ولكن علاقتها باختلاف الرقم الهدروچينى للمحلول فهى عند تركيز معين من أيون الهدروچين يعرف باسم نقطة التعادل الكهربائي "Isoelectric Point" تكون عدية الشحنة، وإذا قل عند ذلك تركيز أيون الهدروچين تحمل شحنة موجبة، وإذا زاد عن ذلك تحمل شحنة سالية.

وقد فسر ثبات للحاليل الغروانية على أساس وجـود طبقة كهربائية مزدوجة تحمل نفس النوع من الشــحنات وتحيط بالجـــيمات الغــروانية، ولذلك يحــدث تنافر بين هذهً الجــيمات، ولا يقترب بعضها من بعض إلى مسافة كافية لحدوث تجمعها.

# مصدر شحنات الجسيمات الغروانية:

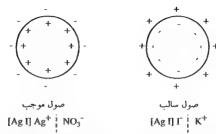
هناك تفسيرات لمصدر الشحنات على الجسيمات الغروانية، يعتمد أحدهما على الامتزاز السطحي، ويعتمد الآخر على خاصية التفكك للمجموعات السطحية.

## ١ - الامتزاز السطحي Adsorption،

تتلخص هذه النظرية في أن الشحنات التي تحملها الجسيمات الغروانية تنشأ عن المتزاز الأيونات من المحلول. وقد لوحظ أن هناك دائما قدرا صغيرا من الإلكتروليتات يتبقى في المحلول الغرواني، وأنه عند إزالة هذا القدر الصغير من الإلكتروليت بواسطة الديازة المتعاقبة ينتج عنه تكتل الجسيمات الغروانية في وحدات أكبر، ثم ينتهى الأمر بترسيب الصول.

كذلك لوحظ أن المحلول الغروانى للذهب (صول الذهب) للحضر بطريقة قوس بريديج لا يكون ثابتـــا إلا إذا احتوى للحلول على قــــدر صغيــر جدا من القلوى لا يزيد تركيزه على ٥ ـــ ١٠ × ٢٠-٤ جرام مكافئ.

كذلك عند إضافة محلول مخفف من نترات الفضة إلى ريادة من محلول يوديد البوتاسيوم للخفف البوتاسيوم للخفف البوتاسيوم المخفف إلى زيادة من محلول نترات الفضة، يتكون صول موجب. ويمكن تفسير ذلك بأن الجسيمات المغروانية في الحالة الأولى تمتز أيونات اليوديد على سطحها لوجود زيادة من هذه الايونات في تكون صول مالب، وتترتب حولها أيونات البوتاسيوم في للحلول. [Ag I] F أ K<sup>+</sup> يل [Ag I] F.



أما فى الحالة الثانية فإن جسيمات يوديد الفضة الغروانية تمتز أيونات الفضة حولها لوجود زيادة من نترات الفضة فيتكون صول موجب، وتترتب أيونات النترات السالبة فى المحلول حولها، ويمكن تمثيل الجسيمات الغروانية كما يلى: "NO3" | NO3.

وعند إضافة كميات متكافئة من كـل من يوديـد البوتاسيـوم ونترات الفـضة يترسب يوديد الفضة، ولا نحصل على محلول غروانى لعدم وجود زيادة من أيونات أى منهما.

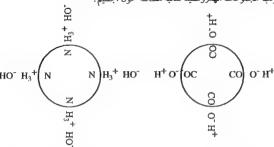
# ٢ - تَفْكُكُ الْجِمُوعَاتُ الْحَمْضَيَةَ أَوِ القَاعِدِيَّةُ عَلَى سَطِّحَ الْجِسِيمَاتَ:

يوجد هذا النوع من الجسيمات الغروانية في حالة بعض المواد التي تحتوى جزيئاتها على مسجموعات كربوكسيل أو مجسموعات أمين، كسما في حمالة بعض الأصباغ والمبروتينات.

وعند احتواء الجسيمات الغروانية على مجموعات كربوكسيل، فإن هذه المجموعات للوجودة على سطح هذه الجسيمات تتأين إلى بروتون موجب، وإلى أيون كربوكسيلات سالب ["COO-]. وبذلك يصبح سطح الجسيم الغرواني سالبا، وتترتب حوله أيونات الهدروچين الموجبة فتكون بذلك طبقة هلمهولتز الثنائية Helmholtz"
"Double Layer ويكون فيها وسط الانتشار موجب الشحنة.

أما عند احتـواء الجسيم الغروانى على مجموعات أمين على سـطحه، فإن هذه المجموعات قد تستقبل أيون هدروجين من الماء، وتصبح موجبة الشحنة كما يلى:





ونظرا لأن البروتينات تحتوى جزيئاتها على كل من مجموعتى الكربوكسيل والأمين، فإن نوع الصول المتكون يعتمد على تركيز أيون الهدووچين في المحلول، فعندما يكون المحلول حمضيا (أي الرقم الهدووچيني للمحلول صغيرا) فإن تكون المجموعات \*NH3 يزداد وتصبح جسيمات البروتين موجبة الشحنة. أما عندما يكون المحلول قلويا (أي عندما يكون الرقم الهدووچيني للمحلول كبيرا)، فإن تأين مجموعات الكربوكسيل يصبح هو الحالة المفضلة، وتصبح جسيمات البروتين سالبة الشحنة.

ومن الطبيعى أنه عند رقم هدروجينى مـعين للمحلول، وتعرف هذه الحالة باسم نقطة التعادل الكهربائي، تصبح جسيمات البروتين غير مشحونة.

#### ترسيب الفروانيات،

بما أن ثبات المحاليل الغروانية يعنزى أساسا إلى وجود شحنة كمهربائية على الجسيمات الغروانية، قبإنه من الطبيعى أن تؤدى إزالة هذه الشحنة إلى ترسيب هذه الجسيمات نتيجة لتجمعها معا.

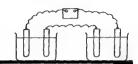
وقــد لوحظ أن إضافــة بعض الإلكتــروليـــات إلى للحالــيل الغروانيــة يؤدى إلى ترسيبــها، ووجد بالتجربة أن الأيون الذي يــــبب تجمم الجسيمــات الغروانية هو الأيون الذى يعمل شحنة مضادة لشحنة هذه الجسيمات، كما لوحظ أن فدرة مثل هذا الأيون على الترسيب تزداد بزيادة تكافؤه، وهي قاعدة تعرف باسم قاعدة الشولتز وهاردي، "Schutze - Hardy Rule".

ويلاحظ أن إضافة زيادة من الإلكتروليت قىد تؤدى أحيانا إلى عدم ترسيب الجسيمات الغروانية، ولكن هذه الزيادة قد تتسبب فى تغيير الشحنة التى تحملها هذه الجسيمات، وبذلك يبقى الصول كما هو مع تغير شحنة جسيماته فقط.

# الباب الثالث عشر

# الكيناتيكية الكيميائية

## **Chemical Kinetics**



قد يتبادر إلى الذهن، أن كل تفاعل كيميائى يمكن حدوثه تلقىائيا على الإطلاق، على حدوثها تلقائيا، الإطلاق، على حدوثها تلقائيا، وهناك تفاعلات أخرى لا يمكن حدوثها بمجرد خلط المواد الداخلة في التفاعل.

ويقتىضى الأمر فى مـثل هذه الحالات الأخبيرة إمـداد التفــاعل بنوع من الطاقة ، ويحد آدنى منها لضمان حدوث التفاعل .

أما التساؤل الخاص بمدى إمكانية حدوث تفاعل ما من عدمه، فتأتى الإجابة عليه من خلال دراستنا لفرعى الكيسياء الحرارية، والديناميكا الحرارية، حيث إن هناك معاصلات هامة مثل التغير في الإنتاليي "Enthalpy" (ΔΗ) (ΔS) "Entropy" والتغير في الإنتاريي "Entropy" وترتيط جميع هذه المعاملات معا بعلاقة رياضية هامة من خلال درجة الحرارة المطلقة التي يتوقع حدوث التفاعل عندها.

والقاعدة العامة في إمكانية حدوث التفاعل الكيميائي تلقائيا هو أن التفاعل الكيميائي يقضل أن يسبير في اتجاه الجانب الذي يؤدي إلى نقصان قيمة طاقة چيبس الحرة (ΔG° C)، وهو وضع طبيعي، حيث إن أغلب الانظمة تميل إلى الاتجاه الذي يكون فيه نقص أو انخفاض في الطاقة.

ويتبقى لنا سؤال آخر هام، وهو بفرض إمكانية حدوث التفاعل الكيميائي من وجهة نظر الديناميكا الحرارية، فما هو مدى سرعة هذا التفاعل؟ ويسمى فرع الكيمياء الذى يمكنه الإجابة على هذا التساؤل الخاص بسرعة التفاعل الكيميائي، باسم الكيمياء الكيتاتيكية، وهو يختص بدراسة المعاملات أو العوامل التى تؤثر على سرعة التفاعلات الكيسميائية، وأسباب هذا التأثير، وذلك من خلال بعض القياسات المعملية كدالة على الزمن، ومحاولة إيجاد علاقات رياضية توضح دور كل من هذه المعاملات المختلفة، وبذلك يوضح هذا الفرع ما نسميه بميكانيكية التفاعل، أى الحطوة أو الخطوات التي يتم عن طريقها هذا التفاعل.

# العوامل التي تؤثر على سرعة التفاعل الكيميائي:

هناك عدة عوامل تؤثر تأثيرا مباشراً على سرعة التنفاعلات الكيميائية، أهمها ما يلي:

- ألم يـ تركيز المواد الداخلة في التفاعل والناتجة منه.
  - 1 درجة الحرارة التي يحدث عندها التفاعل.
- " الضغط الذى يتم عنده التـفاعل بالنسبـة للتفاعــلات الغازية، أو التى يكون
   مشتركا فيها أو ناتجا منها أحد الغازات.
- الوسط الذي يحدث فيه التفاعل في حالة التفاعلات التي تحدث في المحاليل
   أو في الأوساط السائلة.
  - . وجود عامل حفز أو عامل مثبط للتفاعل.

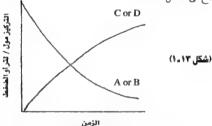
ولكى تتم دراسة تأثير أحـد هذه العوامل، فإننا نتتبع سيــر التفاعل مع الزمن مع تثبيت بقيـة العوامل الآخرى بقدر المستطاع. وأهم العوامل التى ستــتم دراستها فى هذا الباب هى: التركيز ــ الزمن ــ درجة الحرارة.

ويمكن تتبع التفاعل بقياس تركيز أحد المواد اللماخلة في التفاعل، أو بقياس تركيز أحد المواد المناتجة منه، وذلك عن طريق قياس أي وحمدة تعبر عن التسركيز مساشرة أو بطريقة غير مباشرة، مثل المعايرة في حمالة تفاعلات القواعد والأحماض أو تفاعلات الاكسدة والاختزال، أو بقياس معامل الانكسار، أو الامتصاص الطيفي، أو التوصيل الكهربائي، أو بتمين الضغط في حالة التفاعلات الغازية، أؤ بتمين أي معامل آخر يدل على تركيز المواد أو المادة المراد تتبعها في التفاعل الكيميائي.

## معدل سرعة التفاعل Rate of Reaction

يقصد بمعدل سرعة التفاعل الكيميائى، كمية التفاعل التى تتم فى زمن ما، أى أن معدل سرعة التفاعل توضح لنا كمية المواد الداخلة فيه أو الناتجة منه مع مرور الزمن.

وإذا بدأنا التضاعل بخلط تركيز صحدد من المادة (A) مع تركيز صحدد من المادة (B)، (ظ)، (B)، (C)، (B)، (A)، وقله ركيز كل من (A)، (B)، (C)، (B)، وقله رتبي تغير الزمن منذ بداية التفاعل (تركيز كل من D، C يساوى صغرا عند بداية التفاعل) مع تغير الزمن منذ بداية التفاعل عند خلط (A) مع (B)، وذلك برسم علاقة بيانية بين كل من التركيز والزمن، كما هو موضح في (شكل ١٣ - ١).



رسم بيانى يوضع العلاقة بين تركيز المواد الداخلة في التفاعل أو الناتجة منه وبين الزمن (ثانية أو دقيقة أو ساعة)

وفى حالة التفاعـلات الكيميائية البسيـطة يعبر عن معدل سرعة التـفاعل رياضيا علم النحو التالي:

معدل سرعة نقصان المادة (A) الداخلة في التفاعل 
$$\frac{d[A]}{dt}$$
 معدل سرعة نقصان المادة (B) الداخلة في الثقاعل  $\frac{d[B]}{dt}$  معدل سرعة تكوين المادة (C) الناتجة من التفاعل:  $\frac{d[C]}{dt}$  +  $\frac{d[D]}{dt}$  .

470

حيث يعبر القوس [ ] عن تركيز المادة، و(t) عن الزمن، كما توضح الإشارة السالبة عن النقص في تركيز المادة، وتعبر الإشارة الوجبة عن الزيادة في تكوين المادة.

ويمكن إيجاد عـــلاقة بين مــعدلات سرعــة التفــاعل السابقة، وذلك عـــلى النحو

التالي:

$$-\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d}\frac{d[D]}{dt}$$

حيث d .c .b .a هى عدد المولات (الجرامات الجزيئية) للمواد A .c .b .a على الترتيب.

ويمكن التعبير عن معدل سرعة التفاعل بصورة مبسطة كما يلي:

$$\pm \frac{dCi}{dt} = asub disconnection$$

حيث (Ci) تمثل تركيز أى مادة (i) من المواد الداخلة فى التفاعل أو الناتجة منه، وتستخدم الإشارة الموجبة عند التعبير عن معدل سرعة تكوين إحمدى المواد الناتجة، وتستخدم الإشارة السالبة عند التعبير على معدل سرعة النقصان لإحدى المواد المتفاعلة.

وإذا عبرنا عن التركيز بمقدار (مول/ لتر)، وعن الزمن بالثانية (S)، فإن وحدات معدل السرعة تصبح كما يلي: ·

Rate = 
$$\frac{\text{(mole / L)}}{S}$$
 = (mole / L. s)

وفى التجارب الخاصة بدراسة الكيناتيكية الكيميائية يتم تميين التركيز أو التركيزات المختلفة عند مدد زمنية محددة فى أثناء حدوث التفاعل دون أن يؤثر ذلك على مسير التفاعل الكيميائي.

ويعتمد الأسلوب الأمثل لذلك على أخذ قياسات مستمرة لإحدى الخواص التى تتغير بتقدم سير التفاعل، مشل الضغط، أو تغير اللون، أو الحموضة، أو التـوصيل الكهربائي، أو الحجم، أو اللزوجة وغيرها.

# العلاقة بين معدل سرعة التفاعل والتركيز،

غالبا ما يعتمد معدل سرعة التفاعل على تركيـزات المواد الداخلة فى التفاعل، حيث إنه فى أغلـب الأحوال يكون معـدل سرعة التـفاعل أعلى ما يمكـن عندما تكون تركيزات المواد الداخلة فى التفاعل كبيرة.

ولكل تفاعل كيمسيائي تعبير رياضي يسمى معادلة مسرعة التفاعل -Rate Equa" أو قانون معمدل السرعة "Rate Law"، وهي المعادلة أو العملاقة التي تربط بين تركيز المواد المتفاعلة وبين معمل سرعة التفاعل. وإذا أخفذا الشفاعل الغازى التالي على سبيل المثال:

$$2 N_2 O_5 (g) \longrightarrow 4 NO_2 (g) + O_2 (g)$$

فإن النتائج المعملية وقياساتها تفيد بأن معدل سرعة التفاعل هي: Rate = k [N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]

ويعنى هذا أن معمل سرعة تفاعل المتحلل لاكسيد التروچين وN2O, يتناسب تناسبا طرديا مع تركيز الغاز نفسه، حيث (k) ثابت التناسب، ويطلق عليه اسم ثابت معملل سرعة التفاعل.

ويتضح من ذلك أن كل من معادلة سرعة التفاعل، وثابت سرعة التفاعل يحددان عن طريق إجراء القياسات المعملية، كما أن ثابت سرعة التفاعل (k) يعتمد على كل من درجة الحرارة، وأسلوب التعبير عن معدل السرعة.

إذا أخذنا مثالا آخر مثل تفاعل كلوريد الهدووچين مع ثانى أكسيد الشروچين: NO<sub>2</sub>(g) + 2 HCl (g) → NO (g) + H<sub>2</sub>O (g) + Cl<sub>2</sub>(g)

فإن القياسات المعملية من واقع التجربة أثبتت أن معادلة سرعة هذا التفاعل هى: [Rate = k [NO<sub>2</sub>] [HCI]

أى أنه إذا تمت مضاعفة تركيـز غاز NO<sub>2</sub>، فإن مــعدل سرعــة التضـاعل سوف يتضاعف. كذلك تؤدى مضاعفة تركيـز HCl إلى مضاعفة معدل سرعة التفاعل.

ومن الطبيعى أنه يتــم تثبيت تركيز بقــية المواد الداخلة فى التفاعل عند مضــاعفة تركيز أى من NO<sub>2</sub> أو HCl ، NO<sub>2</sub> . أما إذا تم مضاعــفة تركيز كل من HCl ،NO<sub>2</sub> فى نفس الوقت، فإن معمل سرعة التفاعل سوف يتضاعف أربع مرات.

وإذا أخذنا مثالا آخر مثل تفاعل أكسيد النتريك مع الهدروچين:
2 NO (g) + 2 H<sub>2</sub> (g) 

N<sub>2</sub> (g) + 2 H<sub>2</sub>O (g)

فقد وجد من القياسات المعملية أن معدل سرعة التفاعل هي:

Rate ≈ k (NO)<sup>2</sup> (H<sub>2</sub>)



أى أن معدل سرعة التفاعل يتناسب طرديا مع مربع تركيز أكسيد النتريك  $^{2}[MO]^{2}$  وتركيز الهدروجين  $^{2}[HJ]$  .

Rate =  $k [H_2] [I_2]$ 

بمنى أن معدل مسرعة التشفاعل يتناسب طرديا مع تركيز كل من الهدووجين [12]، وتركيز اليود [12] وكل منهما مرفوع إلى الأس واحد. ويقال في هذه الحالة أن التفاعل له رتبة (Order) أحادية للهدروچين، ورتبة أحادية لليود، وتصبح رتبة التفاعل هي حاصل جمع كل منهما، أي أن رتبة هذا التضاعل هي ٢، أي حاصل جمع أسس التركيزات المرجودة في معادلة سرعة التفاعل.

ويمكن بنفس الأسلوب حساب رتبة التفاعلات التى تم تحديد المعــادلات الخاصة بمعدل سرعتها عن طريق قياسها عمليا، وذلك بجمع الأسس المرفوع إليها كل تركيز من التركيزات المشتركة فى المعادلة، ومثال ذلك تحول أكسيد النتريك إلى أكسيد نتروز وثانى أكسيد النتروجين.

3 NO (g) 
$$\longrightarrow$$
 N<sub>2</sub>O (g) + NO<sub>2</sub> (g)

فقد وجد بالقياسات المعملية أن معادلة سرعة التفاعل هي:

# Rate = $k [NO]^2$

أى أن معدل سرعة التفاعل يتناسب طرديا مع مسوبع تركيز أكسيد التتريك NO، أى ٢، وبذلك تصبح رتبة التسفاعل وهي الأس المرفوع إليه تركيز أكسسيد النتريك، هي ٢، وبالرغم من أن عدد المولات الداخلة في التفاعل كما يبدو من المعادلة المتزنة، هو ٣ مولات إلا أن معدل سرعة التفاعل يعتمد على تركيز NO مرفوعا للأس ٢ فقط.

## رتبة التفاعل:

يسمى عدد المولات الداخلة في التفاعل الكيميائي باسم جزيئية التفاعل "Molecularity of Reaction"، وهي قيمة نظرية تعبر عن عدد المولات المشتركة في التفاعل كما تحددها المعادلة المسترنة لهذا التفاعل، على حين تكون رتبة التفاعل "Order هي حاصل جمم الأسس للسركيزات الموجودة في معادلة معدل سرعة



التضاعل، وهي التي يتم قياسيها في التجارب المعملية، ويتنضح من ذلك أنه ليس من الضروري أن تكون القيمة العددية للرتبة هي نفسها القيمة العددية للجزيئية.

وغالبا ما يتم تسمية التفاعلات في الكيمياء الكيناتيكية، إما نسبة إلى رتبة التفاعل، وإما نسبة إلى جزيئيته، فتسمى التفاعلات حسب رتبتها كما يلى:

تفاعلات ذات رتبة أولى First Order Reaction

Second Order Reaction تفاعلات ذات رتبة ثانية

Third Order Reaction تفاعلات ذات رتبة ثالثة

وقد تسمى التفاعلات تبعا لقيمة جزيئيتها على النحو التالى:

تفاعلات أحادية الجزيشة Unimolecular Reaction

تفاعلات ثنائية الجزيئية Bimolecular Reaction

تفاعلات ثلاثية الجزيئية Termolecular Reaction

ويجوز أن تكون رتبة التفاعل عددا صحيحا، أو كسرا، ومثال ذلك تكسير جزى، الأستالذهيد إلى المبثان وأول أكسيد الكربون طبقا للمعادلة التالية:

CH<sub>3</sub>. CHO ----> CH<sub>4</sub> + CO

وقد وجد بالتجربة أن معدل سرعة هذا التفاعل هو:  $Rate = k ICH_2 \cdot CHOl^{3/2}$ 

أى أن رتبة هذا النــفاعل هي <sup>٣</sup>ــعلى حين أن جزيئــية التفــاعل مع النوع أحادية الحناشة.

وقد وجد أن رتبة التفاعل لها علاقمة بميكانيكية التفاعل، أى لها علاقة بالخطوات التي تسلكها المواد الداخلة في التفاعل حتى يتم تكوين المواد النائجة منه. ولا يتم التفاعل في أغلب الحالات كما هو ميين في المعادلات الكيميائية المتزنة، وربما يحدث التفاعل في عدة خطوات بعضها سريع، ويعضها الآخر بطيء، ويلاحظ أن أبطأ خطوة من خطوات التفاعل هي التي تحدد سرعته، وبالتالي هي التي تحدد سرعته، وبالتالي هي التي تحدد رتبته.

## أسلوب دراسة الكيناتيكية:

تهدف الدراسة الكيناتيكية إلى ما يلى:

( Y71

- ١\_ إيجاد معادلة معدل سرعة التفاعل، وهـى كما أوضحنا سالفا علاقة رياضية
   بين معدل سـرعة التفاعل وتركـيز المواد الداخلة فى التفاعـل. ويتم الحصول
   على هذه العلاقة تجريبيا بالقياسات للعملية.
- ل يتم تحديد رئية التفاعل بعد الحصول على معادلة سرعة التفاعل، وذلك
   بجمع الأسس المرفوعة إليها تركيزات المواد المتضاعلة كما هو موضح فى المدادة.
- ٣ ـ بعد تعيين كل من معادلة معدل سرعـة التفاعل ورتبته، يتم تعيين أو حــاب
  ثابت سرعة التفاعل (k)، وهو كما سبق ذكره ثابت خاص بكل تفاعل عند
  ثبات درجة الحرارة والضغط والعوامل الاخــرى مثل عوامل الحفز أو العوامل
  المثبطة للتفاعل.
- ٤ ـ فى ضوء كل ما سبق يمكن وضع تصور عام لميكانيكية التفاعل بما لا يتعارض
   مع المبادئ الأساسية لعلم الكيمياء.

# تعيين معدل سرعة التفاعل:

## الطريقة التفاضلية،

هناك طرق مختلفة لتعيين معادلة معدل سرعة التفاعل، منها طرق مباشرة وأهمها حساب المماسات لمنحنيات العلاقة بين تركيز المادة الداخلة في التفاعل وبين الزمن، ثم يؤخذ بعد ذلك متوسط معدل سرعة الشفاعل عند بماسات مختلفة، وتحسب منها رتبة التفاعل. وتسمى هذه الطريقة في بعض الاحيان باسم "الطريقة الشفاصلية» "Differential Method".

#### الطريقة التكاملية:

وهناك طرق أخرى غير مباشرة ويتم فيها مقدما تصور رتبة التفاعل، أى تعطى قيمة تقديرية، ثم يتم على ضوئها وضع معادلة توضع العلاقة بين المدلل وبين المركبزات، وتكامل هذه المعادلة لحلها، وبعد الحصول على المعادلة يتم تطبيقها على النتائج المقاسة معمليا، فإذا اتفقت هذه النتائج المعملية مع ما جاء في المعادلة، كان ذلك دليلا على صحة رتبة التفاعل التي سبق افتراضها مقدما، وتعرف هذه الطريقة باسم طريقة الصواب والخطأ، ولكنها تسمى في غالب الأحيان باسم الطريقة التكاملية، "Integration Method".

## طريقة معدل سرعة التفاعل الابتدائية،

ومن الطرق السهلة والبسيطة التى يمكن استخدامها لتحديد معادلة سرعة التفاعل، وتحديد رتبسته، وكذلك تعيين ثابت مسعدل سرعتسه، طريقة تعرف باسم «طريقـة معدل سرعة التفاعل الابتدائية» "Initial Rate Method".

وتتلخص هذه الطريقة في تعيين معدل سرعة التضاعل الابتدائية عند تركيزات ابتدائية مختلفة للمواد المتفاعلة ما عدا ا ابتدائية مختلفة للمواد الداخلة في التفاعل، وتثبيت تركيزات كل المواد المتفاعلة ما عدا مادة واحدة منها، ثم يتم تغيير تركيز هذه المالية بتغيير تركيز مادة أخرى مع تثبيت بقية المواد المتفاعلة، وإيجاد معدل سرعة التفاعل عند كل نفس في تركيز هذه المادة.

وتدون نتائج مثل هذه النجرية في جدول خاص، ومنها يمكن تعيين معادلة معدل سرعة التفاعل ورتبته مع تعيين قيمة ثابت معدل سرعته، وفيما يلى أحد الأمثلة التي توضح كيفية تطبيق هذه الطريقة.

مثال (١):

فى تفاعل أكسدة أكسيد النتريك إلى ثانى أكسيد النتروجين طبقا للمعادلة التالية: 2 NO<sub>2</sub> (g) ←—— 2 NO (g) + O<sub>2</sub> (g)

معدل سرعة التفاعل الابتدائي	التركيزات الابتدائية		رقم
ئتكوين NO <sub>2</sub> مول/ لتر - ثانية	اول اکسید النتروچین [NO] مول / لتر	الاكسچين [O] مول / لتر	التجربة
7-1.xv	Y-1- x 1	Y-1- × 1	
7~1. × 1£	7-1. × 7	Y-1. × 1	4
7-1·× ٢٧	r-1-×r	Υ-1·×1	۳
7-1. × A£	THAT	Y-1. × Y	٤
7~1·× 1A9	r-1.×r	Υ-1·×٢	٥

كانت نتائج قياسات التجربة الكيناتيكية كما هي مبينة في الجدول السابق:

احسب كلا من:

أ .. معادلة معدل سرعة التفاعل.

ب\_رتبة التفاعل.

حز\_ ثابت معدل سرعة التفاعل (k).

الحل: لنفرض أن معادلة معدل سرعة التفاعل هي:  $NO_2 = k [NO]^X [O_2]^y$ 

وهى تدل على سرعة ظهور ثانى أكسيد التسروچين، وهو دالة لتركيز كل من المواد الداخلة فى التفاعل، وكل منها مرفوع إلى الأس الذى يمثل رتبة هذه المادة. وقد أخذت (x) على أنها رتبة المادة (O2)، وأخذت (y) على أنها رتبة المادة (O2) بحيث تكون رتبة هذا التفاعل الإجمالية هى حاصل جمع كل من رتبة نفاعل كل مادة داخلة فى التفاعل، أى أن رتبة هذا التفاعل ولنرمز لها بالرمز (n) هى حاصل جمع (y+x).

ویلاحظ فی الجدول السابق أنه قــد أجریت خمس تجارب معملیـــة لهذا التفاعل، ثبت فی ثلاث منها الترکــیز الابتدائی لمادة (NO) مع تغییر تــرکیز المادة الأخری (O<sub>2</sub>)، واحتفظ بترکیز (O<sub>2</sub>) ثابتا فی ثلاث تجارب أخری مع تغییر ترکیز (NO).

وبتطبيق هذه النتائج على المعادلة المقترحة وهي:

Rate =  $k [NO]^{x} [O_2]^{y}$ 

بأخذ القيم المذكورة في التجربة رقم (١) والتجربة رقم (٢)، نحصل على:  $7 \times 10^{-6} = k [1 \times 10^{-3}]^X [1 \times 10^{-3}]^Y$   $^{Y}$   $^{Y}$ 

وبقسمة المعادلة الثانية على المعادلة الأولى نحصل على: 2<sup>y</sup> = 12

ومنها يتضح أن y=1، أى أن رتبة الشفاعل بالنسبة للأكسجين  $(O_2)$  هى  $V_1$ 

وبتطبيق نفس المعادلة الخاصة بمعدل الـتفاعل على نتائج التجربتين رقم (٣)، (٥) في الجدول السابق نجد أن:



 $9 = 3^x$  or  $3^2 = 3^x$  وبناء على ذلك تصبح x = 2 ، أى أن رتبة التـفاعل بالنسـبة الأكـسيد الـتتريك (NO) مي x .

ويتضح من ذلك أن رتبة التفاعل الكلية ( $\pi$ ) وهي حاصل جمع كل من (x)، (y) هـ x = 1 + 1 = 1

وبذلك تصبح معادلة معدل سرعة التفاعل كما يلى:  ${\rm Rate} = k \left[ {\rm NO} \right]^2 \left[ {\rm O}_2 \right]^1$ 

وبتطبيق نتائج أية تجربة من التجارب السابقة على هذه المعادلة بمكن الحصول على قيمة الثابت (k)، فإذا أخذنا نتائج التجربة رقم (١) على سبيل المثال نحصل على:

$$7 \times 10^{-6} = [1 \times 10^{-3}]^{2} [3 \times 10^{-3}]$$
 k  
 $k = 7 \times 10^{-6} / 1 \times 10^{-9}$   
 $= 7 \times 10^{3} L^{2} / mol^{2} - S$ 

وتعتبر التجارب المبينة نتائجها في الجدول السابق مثالا للطريقة التفاضلية.

ويمكن تطبيق طريقة معمدل سرعة التنفاعل التكاملينة على تفاعملات ذات رتبة مختلفة، من صفر إلى اثنين، ولتوضيح ذلك نتصور أن التفاعل الكيميائي هو:

وعليه فإن المعادلة العامة التي يمكن تصورها كمعادلة سرعة هذا التفاعل هي:

 $\frac{-d[A]}{dt} = A \text{ as the distance of } A$ 

حيث [A] هو تركيز المادة (A)، عند الزمن (t).

$$-d[A]/dt = k[A]^n \qquad \therefore$$

حيث k هو ثابت معدل سرعة التفاعل، (n) هي رتبة هذا التضاعل. وبترتيب هذه المعادلة رياضيا تصبح:

$$d[A]/[A]^n = -k dt$$

174

# تفاعلات برتبة الصفره

إذا تصورنا قسيما مختلفة لرتبة هذا التفاعل وتبدأ بالقيمة n = صفر، وهي التفاعلات التي تسمى برتبة الصفر "Zero - Order Reaction" تصبح المعادلة السابقة على النحو التالى:

$$d[A]/[A]^{Zcro} = -k dt$$
  
 $d[A] = -k dt$ 

وبتكامل هذه المعادلة حيث التركيز الابتدائي هو A]0 عند بداية التجربة في زمن

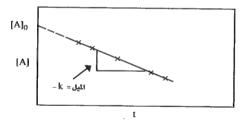
$$\int_{A_0}^A d[A] = -k \int_0^t dt$$

= صفر:

ويحل هذه المعادلة رياضيا نحصل على:

 $[A] - [A]_0 = -kt$ 
 $[A] = [A]_0 - kdt$ 

وهى معادلة خطية، فإذا رسسمنا العلاقة بين تركيز المادة (A) الداخلة فى التفاعل عند فترات زمنية متلاحقة (1)، نجد العلاقة علاقة خطية، وفيها ميل الخط يساوى (k -) وتقاطعه مع المحور الرأسي هو [A]. كما هو مبين فى المنحنى التالى:



ويلاحظ أنه لا يجوز بأى حال من الأحوال أن تأخذ قيمة الثابت (k) إشارة سالبة فهى لابد وأن تكون موجبة دائما، وكذلك [A]، فإذا حصلنا على علاقة خطية ميلها سالبا، دل ذلك على أن التفاعل من نوع التضاعلات ذات الرتبة صفر، وتكون وحدة القيمة (k) هى تركيز على أى زمن، أى (mole / L - s).

ومن أمثلة هذه التفاعلات ما يلي:

$$2 N_2 O (g)$$
 Au  $2 N_2 (g) + O_2 (g)$   
 $2 HI (g)$   $Au$   $H_2 (g) + I_2 (g)$ 

وهى تمثل تكسير أو انحلال كل من أكسيد النتروز ويوديد الهدروچين على سطح فلز الذهب كعامل مساعد.

#### التفاعلات أحادية الرتبة

على:

. n = n في هذه التفاعلات تكون رتبة التفاعل الكلية

.n A = Prducts وعليه فإن التفاعل

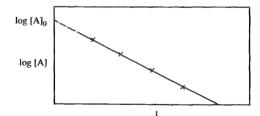
ويأخذ تكامل الطرفين بين  $\{A_t\}$  عند t عند الزمن t نحصل ويأخذ تكامل الطرفين بين و $\{A_t\}$ 

In [A] / [A]<sub>0</sub> = - k d t  

$$\log [A] / [A]_0 = - k t / 2.303$$

$$\log [A] = \log [A]_0 \sim k t / 2.303 \qquad \therefore$$

وإذا رسمنا العـــلاقة البيــانية بين [log [A] . وبين الزمن (t) نحصل على عـــلاقة خطية كـــما فى المنتخى المرفق، ويكون مــيل هذا الخط هو (k / 2.303) -) وتقاطــعه مع المحور الرأسى هو [log [A].



. YY0

وعند تطبيق المعادلة على التناتج المعملية، ثم حصلنا منها على خط بيانى مماثل للخط الموضح بالرسم البياني الموضح عاليه، دل ذلك على أن هذا التضاعل من التفاعلات ذات الرتبة الأولى.

$$-k/2.303 = -5.86 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$
  
 $k = 1.35 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 

مثال (٣):

عند دراسة انحلال خامس أكسيد النتروچين عند ٣٥س كان التركيز الابتدائى لهذا الغاز [N2Os] مساويا ٠٠٠٠٠ مول/ لتر، فبإذا كان ثابت معــادلة معدل ســرعة النفاعل (k) = ٢٠٠٠ × ١٠٣٠ / ثانية. احسب كلا من:

أ ـ تركيز (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(g بعد ، ، ۳۰ دقيقة .

 $\cdot$  ,  $\cdot$  Y  $\cdot$  · ، نقص تركيز  $N_2O_5(g)$  حتى يصل إلى  $\cdot$  ,  $\cdot$  · · · ، · · ، · · ، · ، · · ، مول  $\cdot$  لتر .

الحل: نظرا لأن قيمة (k) معطاة بوحدة الثواني، فيجب تحويل الزمن كله في هذا المثال إلى ثواني، أو تحويل قسيمة (k) من ثواني إلى دقائق ما دامت وحدة الزمن معطاة في المثال بوحدة الدقائق.

ولتحويل قيمة (k) إلى دقائق:

$$k = \frac{1.35 \times 10^{-4}}{1 \text{ S}} \times \frac{60 \text{ S}}{1 \text{ min}} = 8.10 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$log ([N_2O_5]_0 / [N_2O_5]) = k t / 2.303 \qquad -1$$

$$log \frac{0.0300}{[N_2O_5]} = \frac{8.10 \times 10^{-3}}{2.303} (30.0)$$

$$= 0.1055$$

$$\frac{0.0300}{[N_2O_5]} = \text{anti log } 0.1055$$

$$= 1.275$$

$$\therefore [N_2O_5] = \frac{0.0300}{1.275} = 0.0235 \text{ mol } / \text{L}$$

$$log \frac{0.0300}{0.0200} = \frac{(8.10 \times 10^{-3}) \text{ t}}{2.303} - \text{c}$$

$$2.303 \text{ log } 1.50 = (8.10 \times 10^{-3}) \text{ t}$$

$$t = \frac{2.303 \text{ log } 1.50}{8.10 \times 10^{-3}} = \frac{2.303 \times 0.176}{8.10 \times 10^{-3}} = 50.0 \text{ min}$$

## فترة عمر النصف للتفاعل (t1/2) Half - Life:

تعرف فترة عمر النصف في مجال الكيمياء الكيناتيكية على أنه الزمن اللازم الإنهاء نصف التركيز الإبتدائي للمادة اللاخلة في التفاعل، أو بمعنى آخر الزمن اللازم لانهاء نصف التركيز الابتدائي لهله المادة. ومثال ذلك أنسنا إذا بدأنا بتركيز ابتدائي [A]، فإن تركيز المادة (A) عند فترة عمر النصف (1/2) يصبح مساويا (1/2 [A]0 ويكن التعويض بهله القيمة في معادلة التفاعلات التي تمت دراستها سابقا، وبخاصة تلك التفاعلات التي رتبتها تساوي المصفر، أو أحادية الرتبة.

وبتطبیق ذلك على تفاعل رثبته تساوی صفر نجد ما يلی: 
$$[A] = [A]_0 - k t$$
 وعندما تكون  $t_{1/2} = t$  و عندما تكون  $t_{1/2} = t$  و  $t_{1/2} = t$  . 
$$(1/2) = [A]_0 - k t_{1/2}$$

∴ 
$$k t_{1/2} = 1/2[A]_0$$
  
 $t_{1/2} = [A]_0 / 2 k$  eigence

وبتطبيق ذلك أيضا على معادلة التفاعلات أحادية الرتبة نجد أن:

$$log([A]_0/[A]) = kt/2.303$$

$$1/_{2}[A]_{0} = [A]$$
 وعندما تكون  $t_{1/_{2}} = t$  وعندما

$$\log ([A]_0 / 1/_2 [A]_0) = k t_{1/_2} / 2.303$$
 ...

$$\log 2 = k t_{1/2} / 2.303$$
 نای آن

$$t_{1/2} = \frac{2.303 \log 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

#### مثال (٤):

إذا كانت فترة عمر النصف (داري) لانحلال خامس أكسيد النتروچين (N2Os) عند درجة حرارة ٦٥ س هي ٢,٣٨ دقيقة. احسب ثابت معدل سرعة التفاعل (k) عند هذه الدرجة.

الحل: حيث إن انحلال N2Os يتبع التفاعلات أحادية الرتبة، أى (n = 1)، فإنه باستخدام المادلات السابقة

$$t_{1/2} = 0.693 / k$$

$$k = 0.693 / t_{1/2} = 0.693 / 2.38 min$$
  
= 0.291 min<sup>-1</sup>

#### التفاعلات فنائية الرتبة،

يقع تحت هذا النوع من الـتفـاعــلات صنفان: الأول مـنهمــا عندمــا تكون المواد الداخلة فى التفاعل من نـــوع واحد، أى مادة واحدة، والثانى منهــما عندما تتكون المواد المتفاعلة من مادتين مختلفتين.

يمكن تمثيل الصنف الأول من هذه التفاعلات بالتفاعل التالى:

$$2 \text{ NO}_2(g) \longrightarrow 2 \text{ NO}(g) + O_2(g)$$

حيث تكون معادلة معدل سرعة التفاعل الخاصة به هي:

Rate = 
$$k [NO_2]^2$$

 $NO(g) + O_3(g) \longrightarrow NO_2(g) + O_2(g)$ 

Rate = k [NO] [O<sub>2</sub>]

وسنكتفى بمعالجة الصنف الأول فقط رياضيا، ويمكن تمثيله على النحو التالي:

2 A Products

وتكون معادلة معدل سرعة التفاعل:

Rate =  $k [A]^2$ 

 $-d[A]/dt = k[A]^2$ 

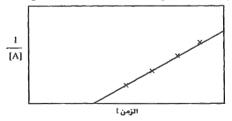
$$d[A]/[A]^2 = k dt$$

وبأخذ تكامل كل من الطرفين بين التركيز الابتدائي [A] عند الزمن صفر وبين التركيز (A) عند الزمن t نحصل على:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k t$$

وعند رسم العلاقة البيانية بين 1 والزمن t نحصل على خط مستقيم كما في

الشكل المرفق، ويكون ميل هذا الخط هو ثابت معدل سرعة التفاعل k.



ويمكن تطبيق قاعدة فترة عمر النصف دارع على هذه المعادلة فنجد أن:

$$\frac{1}{1/2[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = k t_{1/2}$$

$$\begin{split} \frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = k \, t_{1/2} & \text{si} \\ t_{1/2} = \frac{1}{k \, [A]_0} & \therefore \end{split}$$

# تأثير درجة الحرارة على ثابت معدل سرعة التفاعل:

تعرف المسادلة التى توضح تأثير درجة الحوارة على مسرعة التفاعل باسم مـعادلة «أرهينيوس» "Arrhenius Equation" وهى على النحو التالى:

$$k = Ae^{-Ea/RT}$$

حيث (k) ثابت معدل سرعة التنفاعل، و(A) ثابت آخر يسمى في كشير من الاحيان المعامل التردده "Frequency Factor" و(EB) تسمى طاقة التنشيط، وهي الطاقة اللازمة لرفع المواد الداخلة في التفاعل من طاقتها العادية إلى حالة جديدة عند طاقة أعلى تسمى الحالة النشيطة "Activated State"، و(R) هو الشابت العام للغازات معبرا عنه بالقبيمة "A, T12 چول / درجة مول، و(T) هي درجة الحوارة المطاقة.

وغالبا ما يتم التعبير عن المعادلة المذكورة عاليه بالأسلوب الرياضي التالي:

$$\ln k = \ln A - Ea / RT$$

$$\log k = \log A - Ea / 2.3 RT$$

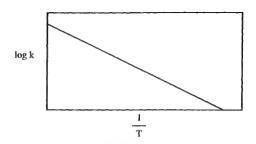
ولتعيين قسيمة (Ea) يمكن إجراء التسجربة عند درجتين من درجسات الحرارة على الأقل، والتعويض في المعادلة مرتين، فإذا كانت قيمة الثابت (k)، هي (k1) عند (t1)، وبالتعويض في المعادلة نجد أن:

$$Log \frac{k_2}{k_1} = \frac{Ea}{2.303 R} \times \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

$$Ea = 2.303 \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} log \frac{k_2}{k_1}$$

ويمكن إجراء التسجرية عند أكثـر من درجة حرارة، ثم ترسم منهــا العلاقة طبــقا للمعادلة log k = log A - Ea / 2.303 RT

وعند رسم العلاقة بين  $(\log k)$  على المحور الرأســى، وبين  $(rac{1}{T})$  على المحور الأفقى نحصل على خط مستقيم كما في الشكل التالى:



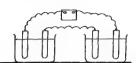
ويكون ميل هذا الخط مساويا  $\frac{-\mathrm{Ea}}{2.303\,\mathrm{R}}$  ، ومنه يمكن حساب قيحة (Ea) إما بالكيلو چول .



# الباب الرابع عشر

# الحفز

# Catalysis



الحفز مصطلح يطلق على كل العمليات التى تؤدى فيها إضافة مادة ما إلى زيادة معدل التفاعل الكيميائي.

ويعرف عـامل الحفـز، أو الحافز بأنه المادة التى تسـاعد على زيادة سـرعة التفاعل دون أن يحدث لها تغير كيـميائى، ومثال ذلك تفكك كلورات البوتاسيوم بالحوارة، فـسرعة هذا التـفاعل تزيد كثـيرا عند إضافـة ثانى أكسيـد المنجنيز إلى الكلورات، ويتبقى ثانى أكسيد المنجنيز كما هو فى نهاية التفاعل.

وعندما يؤدى عامل الخفز إلى إعاقة التفاعل الكيميائي يطلق عليه اسم دحافز سلبي "Negative Catalyet". يتصف الحافز الإيجابي بعدة صمفات أهمها:

- ١ ـ أن يبقى الحافز دون تغيير في نهاية التفاعل الكيميائي.
- ٢ \_ تحدث كمية صغيرة من الحافز تغيرا كبيرا في معدل التفاعل الكيميائي.
- ٣ ـ لا يحدث الحافز أى تغير فى حالة انزان التفاعل الكيمـيائى، ولكنه
   يزيد من صرعة الوصول إلى حالة الانزان.
- ٤ ـ تتناسب سرعة التفاعل إلى حد ما مع كمية الحافز المستخدم فى بعض
   الحالات.
- ۵ ـ كل حافز له فعل نوعى "Specific"، ويعنى هذا أن الحافز الذى
   يؤدى إلى حفز تفاعل ما، قد لا يكون له أى تأثير على تفاعل آخر.

"Ostwald" وقيما يتعلق بكيفية عمل الحافز، فقد رأى العالم "أوستفالد، "Ostwald" أن الحافز لا يستنطيع أن يبدأ التفاعل الكينميسائي، على حين رأى العالمان

«آرمسترونج و لاورى» "Armstrong & Lowery" أن هناك بعض التضاعلات التي لا يمكن حدوثها إلا في وجود عامل مساعد أو حافز.

وتنقسم تفاعلات الحفز إلى قسمين هما:

۱ \_ الحفز المتجانس Homogeneous Catalysis

Heterogeneous Catalysis الحفز غير المتجانس ٢

# أولا ـ الحفز المتجانس:

تتم تفاعــلات الحفز المتجـانس إما فى الوسط الغازى، وإمــا فى الوسط السائل، وفيها يكون عامل الحفز من نفس نوع المواد المتفاعلة.

ومن أمثلة الحفر المتجانس في الوسط الفازى تفاعل غاز الهدروچين وغاز الاكسجين لتكوين الماه، فقلد وجد أن وجلود آثار من بخار الماه يحفز هذا التلفاعل، وأنهما لا يتلفاعلان معا في حالتهما الجافة حتى عند تسخينهما معا إلى درجة حرارة مرتفعة.

أما الحفر المتجانس في الوسط السائل فتمثله عمليات التحلل المائي للأسترات العضوية في وجود الأحماض أو القواعد، والتي تعرف باسم الحفز الحمضي أو القلوى» "Acid - Base Catalysis".

وقد وجد أن تحلل الإستر إلى حمض وكحول يتناسب مع تركيز أيون الهدروچين (+H) الناتج من الحسمض المحسدني. وينطوى تحت هذا النوع من الحسفر المتجانس في. الوسط السائل التحلل المائي لسكر القسصب «السكروز» في وجود الأحسماض المعسنية المخففة.

# ثانيا الحفزغير التجانس

توصف عملية الحفــز بأنها حفز غير مــتجانس، عندما تختلف طبيــعة الحافز عن طبيعة المراد المتفاعلة.

ومن أمثلة الحفز غير المتجانس تفاعل الغازات في وجود حافز صلب، مثل تفاعل غازى الهدروچين والأكسسچين معا فـوق سطح «أسود البلاتين» "Platinum Black"، وهو فلز البلاتين المجزأ تجزيئا دقيقاً.

## النظريات الخاصة بكيفية عمل الحافز

هناك نظريتان أساسيتان تتحلق كل منهما بالطريقــة التى يعمل بها الحــافز لزيادة معدل التفاعل الكيميائي، وهما:

١ ـ نظرية المركبات الوسيطة.

"Condensed Atmosphere" \_ نظرية الحو الكثف "Y

## أولا - نظرية الركبات الوسيطة:

تفترض هذه النظرية أن الحافز يدخل في مجموعة من التفاعلات الكيميائية تتهى بعمودته إلى صورته الأصلية. ويمكن شرح هذه النظرية عن طريق عرض تضاعلين كيميائيين، أحدهما من مجموعة الحفز المتجانس، والآخر من مجموعة الحفز غير المتجانس.

ويمثل النوع الأول من هذه التفاعلات ذات الحفر المتجانس بالتفاعل الخاص بتحضير حمض الكبريتيك بطريقة الغرف الرصاصية، والذى يستخدم فيه غاز أكسيد التريك للمساعدة على حفز تفاعل غاز ثانى أكسيد الكبريت مع غاز الأكسچين لتكوين ثالث أكسيد الكبريت.

ويفترض في هذا التفاعل أن أكسيد النتريك يتحد أولا بغاز الأكسچين مكونا ثاني أكسيد النتروچين كمركب وسيط، الذي يتفاعل بعد ذلك مع ثاني أكسيد الكبريت مكونا ثالث أكسيد الكبسريت، ويعود أكسيد النتريك إلى حالته الأصلية. ويمكن تمثيل التفاعل بالمعادلات التالية:

$$NO + 1/2 O_2 \longrightarrow NO_2$$

$$NO_2 + SO_2 \longrightarrow SO_3 + NO$$

ويمكن تمثيل النوع الثانى من التمفاعلات ذات الحفز غير المتسجانس بالتفاعل الذى يستـخدم فيه الـنحاس كحافــز عند ٢٠٠م للمساعــدة على اتحاد غاز الهــدروچين بغاز الاكسچين.

وقد تبين من دراسة معدل أكسدة النحاس إلى أكسيد النحاسوز، وكذلك من دراسة معدل اختزال هذا الأكسيد بغاز الهدروچين، أن أكسيد النحاسوز يستكون فعلا كمركب وسيط في هذا التفاعل، ويمكن تمثيل ذلك بالمعادلات التالية:

$$2 Cu + 1/2 O_2 \longrightarrow Cu_2 O$$

$$Cu_2 O + H_2 \longrightarrow H_2 O + Cu$$

ويتضح من هذين المثالين أنه رغما عن تكوين مركب وسيط من كل من أكسيد النتريك في التفاعل الأول، ومن النحاس في التـفاعل الثاني، إلا أن الحافز في الحالتين يعود ثانية إلى حالته الأصلية.

#### ثانيا - نظرية الجو الكثف،

تنطبق هذه النظرية عادة على تفاعلات الحفز غير المتجانس. ومثال ذلك استخدام «أسود البلاتين» في حفز تفاعل غاز الهدروچين مع غاز الاكسچين. ويلاحظ أنه في مثل هذه التفاعلات لا يؤثر الحافز إلا في جزء الغاز الملامس لسطحه فقط، ولهذا فقد اقترح أن جزءا من الغاز يحدث له امتزاز "Adsorption" على سطح الحافز، وهو البلاتين.

وينتج عن ذلك أن الكتــلة الفعــالة "Active Mass" لكل من غــاز الهدروجين وغاز الأكسجين، تزداد زيادة كبيرة ويذلك يصل التــفاعل بينهما إلى حالة الاتزان بسرعة كبيرة.

ويضاف إلى ذلك أن عــامل الحفز وهو البلاتين قــد يساعد على تنشيط جــزيتات الغاز المتفاعلة، وليس زيادة تتلتها الفعالة فقط.

## المواد التي تساعد على تنشيط الحافر:

وجد أن كفاءة بعض عوامل الحفز تزيد كثيرا عند وجود كميات صغيرة من بعض المواد الأخرى التى لا يعرف لها نشاط خاص بها عند وجمودها فى وسط التفاعل وحدها.

ويطلق على هذه المواد اسم المواد المنشطة "Activators or Promoters". ومثال ذلك أنه عند تكوين النشادر بطريقة همابر المجاد غاز الهدروچين بغاز النتروچين، وجد أن إضافة مسحوق الحديد بكميات صغيرة إلى خليط التفاعل يعمل كعامل حفز ويزيد من معدل هذا التضاعل. وقد تبين أن إضافة قدر صغير من فلز الموليدنيوم أو التنجستن يتسبب في زيادة كبيرة جدا في حصيلة النشادر الناتجة.

كذلك وجد أن إضافة كمية صغيرة من السليكا أو الألومينا تساعد على زيادة معدل التفاعل. ويلاحظ أن مثل هذه المــواد مثل فلز المولبدنيوم أو التنجستن، أو السليكا أو الألومينا، ليس لها قدرة على حفز التـفاعل عند وجودها وحدها، ولكنها تؤدى فقط إلى تنشيط عامل الحفز وزيادة قدرته.

#### المواد التي تثبط عمل الحافرة

لوحظ أن هناك بعض المواد التى لها القسدة على تثبيط نشاط الحسافز، وقد تؤدى إلى وقف نشاطه تماما، ويطلق على هذه المواد اسم "مسممات الحافز" أو "سموم الحافز" "Catalytic Poison".

ومشال ذلك ما يحدث عند تحضير حمض الكبريتيك بطريقة الشماس، والتي يستعمل فيها فلز البلاتين أو التنجستن كعامل حفز، فقد وجد أن وجود بعض مركبات الزرنيخ في أحد الغازات الداخلة في التفاعل يؤدى إلى إفساد عمل الحافز ووقف نشاطه تماما.

#### الحفر الذاتي Auto Catalysis:

يمكن تمثيل عـملية الحـفز الذاتى بتفـاعل التحلل المائى للإسـترات العضــوية مثل أسيتات الإثيل:

وقد لوحظ أن التحلل الماشى للإستر يزداد معدله بزيادة تركيز أيون الهدروچين، ونظرا لأن أحد نواتج عملية التحلل المائى هو أحد الأحماض، وهو حمض أسيتيك فى هذه الحالة، فإن تركيز أيون الهدروچين يزداد كلما تقدم تضاعل التحلل المائى، ويتضح من ذلك أن مثل هذا التضاعل ينتج العامل الذي يساعد على زيادة مصدل التفاعل، أي يكون عامل الحفز الخاص به، ولهذا توصف هذه العملية بالحفز الذاتي.

#### الإنزيمات Enzymes:

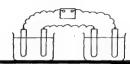
الإنزيمات عوامل حفز عضوية توجد في أجسام الكائنات الحية، ويتم عن طريقها تحلل بعض المركبات العضوية في عمليات الهدم، وتركيب مواد أخرى يحتاجها الجسم في عمليات البناء.

وفعل الإنزيمات شديد النوعية، فكل منها يختص بحفز تفاعل معين، ومثال ذلك التحلل المائى للنشما، فهو يتم فى جسم الكائن الحى بإنزيم الدياسستاز الذى يحوله أولا إلى سكر المالتـوز، ويقوم إنزيم آخر وهــو المالتاز بتحــويل سكر المالتوز إلــى الجلوكوز. وكل إنزيم يعمل حافزا عند درجة حرارة خاصة وتركيز خاص من أيون الهدروچين.



# ملحق

# أسئلة ومسائل



# بعض الثوابت الهامة في الكيمياء الفيزيائية

القيمة	الزمز	الاسم
۸ ۱۰ × ۲,۹۹۷ متر/ ثانیة	С	سرعة الضوء Speed of Light
۱۰ x 1, ۲۰۲ کولوم	e	Elementary Charge شحنة الإنكترون
۱۰ × ۹, ۱۶۸۵ کولوم/ مول	f	Faraday Constant ثابت فارادای
75-44,1×11-77	k	Boltzmann Constant دابت بولتزمان
چول/مطلقة		
٨,٣١٤ چول/مطلقة/مول	R	Gas Constant دابت الغازات
Y- 1 - x A', Y+0		
ديم اجو/مطلقة/ مول		
۰٬۰۸۲ لتر-جو/مطلقة/مول		
317.A×-1 Y		
إرج/مطلقة/مول		
۱۰ × ۱۰ <sup>–۲۶</sup> چول/ثانية	h	Planck Constant ثابت بلانك
۲۲ . ۲ × ۱۰ کل مول	NA	Avogadro's Constant ثابت افوجادرو
		lJ

### أسئلة ومسائل على باب الغازات

- إذا كانت لدينا عينة من غاز يشغل حجما مقدار ٧٩,٥ مل عند ٤٥ س،
   احسب الحجم الذي يشغله هذا الغاز عند درجة الصفر إذا كان الضغط ثابتا.
- ٢ ـ إناء سعته ١٠ لتر تم ملؤه بغاز عند درجة الصفر وضغط ٢ جـو، ما هى
   درجة الحرارة الـتى يصبح عندها ضغط هذا الغاز داخل الإناء مـــاويا ٢,٥
   جـ٩؟
- ٣- إذا كان حجم عينة من غاز هو ٤٦٢ مل عند ٣٥س وضغط ١,١٥ جو.
   احسب حجم هذا الغاز تحت الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة
   ٢٣٠
- ٤ ـ احسب ضغط ٢٠,٠ مول من غاز النتروچين الذي يشغل حجما مقداره ١٠ لتر عند ١٠٠س.
- م احسب عدد مولات غاز أول أكسيد الكربون CO التي تشغل حجما مقداره
   مل عند ٥٠٠٠ وضغط ١,٥ جو.
- آ ـ احسب الحجم الذي تشغله عينة من ثاني أكسيد الكربون CO<sub>2</sub> مقدارها
   آ ـ جم عند ۲۷س وضغط ۲ جو .
  - ۷ ـ ما هي كثافة غاز النشادر (NH3 (g عند ١٠١٠ أس وضغط ١,١٥ جو؟
- $\Lambda$  ـ عين كثافة غاز الفلور  $F_2$  عند الظروف القيــاسية من الضغط درجــة ودرجة  $I_2$
- ٩ ـ احسب الوزن الجزيئي لغاز ما كثافـته ١,٣٤ جم/ لتر عند الظروف القياسية
   من الضغط ودرجة الحرارة STP.
  - ١٠ عند تسخين ٤ جم من أزيد الصوديوم الصلب تحللت كما يلى:
     2 Na N<sub>3</sub> (s) → 2 Na (s) + 3 N<sub>2</sub> (g)

احسب حجم غاز النتروجين الناتج عند ٢٥أس وتحت ضغط ٩٨,٠ جو، علما بأن الوزن الذرى للصوديوم = ٢٣، وللنتروچين = ١٤. ۱۱ ـ ما هـو حجم غاز أول أكـــيـد الكربون CO باللتر المقــاس عند الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة، الذي يلزم لاختزال واحد كيلوجرام من أكــيد الحديد Oq طبقا للمعادلة:

$$Fe_2 O_3 (s) + 3 CO (g)$$
  $\longrightarrow$  2 Fe (s) + 3 CO<sub>2</sub> (g)

علما بأن الوزن الجزيئي لأكسيد الحديد Fe2 O3 جم / مول.

١٢ \_ احسب عدد جرامات الحديد اللازمة لتكوين ١٠٠ لتر من غاز الهدروجين المقاسة تحت الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة عند تفاعلها مع الماء طبقا للمعادلة التالية:

3 Fe (s) + 4 H<sub>2</sub>O (g) 
$$\longrightarrow$$
 Fe<sub>3</sub> O<sub>4</sub> (s) + 4 H<sub>2</sub> (g)

- ١٣ ـ إذا جمعنا حجما من غاز الأكسيين فوق الماء، مقداره ٣٧٠ مل عند ٣٧٠ من وضغط ٩٩٠٢ . جيو، فما هو حجم هذا الغاز الجاف عند الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة، علما بأن الضغط البخارى للماء عند ٣٧٠ من و٧٠٠ . جو .
- 14. إذا كان لدينا خليطا من ٤٠ جم أكسجين، و٤٠ جم هليوم، وكان الضغط الحرزي لغاز الكلى لهذا الخليط مساويا ٩٠ جو، احسب الضغط الجزئي لغاز الأكسجين، علما بأن الوزن الجزئي لكل من الأكسجين والهليوم يساوى ٣٢، ٤ على الترتيب.
- ١٥ ـ احسب الجفر التربيعي لمتوسط مربع سرعة غاز الهدروچين عند درجة
   حرارة الصفر، وكذلك عند درجة
   ١٠٠٠ س.
- ۱٦ \_ احسب الوزن الجزيئي لغاز X تصل سرعة انتشاره إلى ٨٧٦, من سرعة انتشار غاز النتروچين.
- ١٧ ـ أى من الأزواج التالية سوف يكون أكثر مثالية من الآخرين. اذكر الأسباب في كل حالة:

ل الهدروچين  $H_2$  (وزنه الجزيثى ۲) أو يوديد الهدروچين  $H_2$  (وزنه الجزيثى ۱۲۸).

ب ـ غاز عند ١٠٠ أس أو نفس الغاز عند ١٠٠ درجة مطلقة.

جـ ـ غاز عند ضغط ١ جو أو نفس الغاز عند ١٠٠ جو.

د\_غاز درجة حرارته الحرجة ١٠٠ درجة مطلقة أو غاز درجة حرارته
 الحرجة ٣٠٠ درجة مطلقة؟

#### أسئلة ومسائل على باب الحالة السائلة

١ ـ اشرح كيف ولماذا تعكس كل من الخواص التالية صورة واضحة عن مدى قوة
 التجاذب بين جزيئات أى مادة من المواد:

أ\_ درجة الحرارة. ب التوتر السطحى.

ج\_ اللزوجة. د\_ الضغط البخاري.

هـ ـ حرارة التبخير.
 و ـ نقطة الغليان العادية.

٢ \_ وضح لماذا تتغير نقطة غليان السائل مع الضغط.

٣ \_ عرف نقطة الغليان العادية .

- ٤ ـ إذا كان الضغط البخارى لسائل التسروينزين ١٣٦٠ . جو عند ٨٥س على حين أن ضغطه السخارى ٥١١ . جو عند ١٥٥ أس. احسب حرارة التبخير المولارية في هذا المدى من درجات الحرارة لهذا السائل.
- ه. إذا كان الضغط البخارى للكحول المثيلى عند ٥٠ ش هو ٩٣,٠ جو، وحرارة
   تبخيره المولارية عند نفس هذه الدرجة هي ٣٧,٦ كيلو چول / مـول.
   احسب نقطة الغلمان العادية لهذا السائل.
- آ ـ إذا كان الضغط البخارى لسائل السيكلوهكسان عند ٢١ْس هو ٥٣٧, ٠ جو،
   وحرارة تبخيره المولارية عند نمفس هذه الدرجة هي ٢١,٨ كيلو چول /
   مول، احسب الضغط البخارى لهذا السائل عند ٥٠٠س.
- ٧ ـ إذا كانت درجة الغليان العادية لسائل الكلوروبـــزين هي ١٣٢ س، وحرارة تبـــخيره المــولارية هي ٣٦,٥ كيلو چول / مــول. احسب نقطة غليــان هذا السائل عند ضغط ١٠ جو.

# أسئلة ومسائل على باب الحالة الجامدة

١ \_ اذكر أي من الأزواج التالية له درجة انصهار أعلى؟

أ ـ فلوريد الكلور Cl F أم فلوريد البروم BrF.

ب ... كلوريد البروم Br Cl أم الكلور Cl<sub>2</sub>.

ج ـ بروميد السيزيوم Cs Br أم كلوريد البروم Br Cl.

د ـ السيزيوم Cs أم البروم Br<sub>2</sub>.

ه\_ الماس C أم الكلور Cl<sub>2</sub>.

علل إجابتك في كل حالة.

- ٢ ـ يتبلور الزينون (Xe) في تركيب مكعب متمركز الوجه، وطول ضلع وحدة خليته ٦٢٠ بيكومتر. احسب كثافة الزينون المتبلور.
- ٣ ـ تتبلور الفضة في تركيب مكعبي، وطول ضلعه ٤٠٨ بيكومتر، وكثافته هي ١٠,٦ جم/ سم٣. احسب عدد ذرات الفضة في وحدة الخلية، ثم اذكر نوع التركيب المكعبي الذي تنتمي إليه الفضة المتبلورة.
- ٤ ـ يتبلور الألومنيوم فى تركيب مكعبى متمركز الوجه، وطول ضلع وحدة خليته
   هو ٤٠٥ بيكومتر. احسب الوزن الذرى للألومنيوم.

#### أسئلة ومسائل على باب المحاليل

- ١ أ احسب عدد الجرامات من محلول حمض التتريك المركز اللازمة لتحضير
   ١٥٠ مل من محلول ٢ مولارى من الحمض، علما بأن حمض التنريك
   المركز هو ٧٠٪.
- ب \_ إذا كان كثافة حمض التربك المركز المستخدم هي ١,٤٢ جم / مل، احسب الحجم المستعمل في تحضير للحلول السابق.
- ٢ \_ احسب مولارية حمض الهدروكلوريك المركز إذا كان محلوله يحتوى على
   ٣٧ ٪ بالوزن HCl ، وكثافته هي ١,١٨ جم / مل.
- ٣ ـ احسب مولارية محلول من ١٢,٥ جم من الجلوكوز (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>11</sub>) فى
   الماء، علما بأن الوزن الجزيئ للجلوكوز هو ١٨٠ .
  - ٤ \_ احسب الكسر الجزئي لمذاب ومذيب في محلول مائي واحد مولالي.
- ه \_ احسب مـولالية محـلول من  $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) في الماء، علمــا بأن كثــافة هذا للحلول هي  $1,\cdot$  ، 1 جم 1 مل، وأن الوزن الجــزيشي للسكروز هو 727. هم للسكروز هو 737. هم المسكرون مو 747. هم المسكرون هو 747. هم المسكرون المسكرون هم المسكرون المسكرون هم المسكرون المسكرو
- $\Gamma_-$  إذا كان لدينا محلول مثاليا من الهـبتان  $(C_7H_{16})$ ، والأوكنان  $(C_8H_{18})$ ، احسب الضغط البـخارى لمحلـول به T مول هبـتان، 0 مـول أوكتــان عند 0 مُس، علما بأن الضغط البخارى لكل من الهـبتان والأوكتان هما 01، 01، جو مــا الترتيب عند 02، 02، وعلى الترتيب عند 03،
- ٧ ـ احسب الضغط البخارى لمحلول واحد مولالى من مادة غير متطايرة وغير
   متاينة فى الماء عند ٥٠س، علما بأن الضغط البخارى للماء عند هذه الدرجة
   هم ١٩٢٠ . حو .

# أسئلة ومسائل على باب الخواص المترابطة

- 1 ـ احسب درجة الغليان ودرجة التجمد لمحلول محضـ بإذابة  $\Upsilon, \xi$  جم من ثنائى الفنيل  $(C_{12}H_{10})$ ، في ۷۰ جم من البنزين، علمـا بأن الوزن الجزيئى لثنائى الفنيل هو 108 .
- $Y_{-}$  إذا كان لدينا محلول محضر بإذابة  $Y_{-}$  جم من مادة مجهولة وغير متطايرة، في  $Y_{-}$  جم من رابع كلـوريد الكربون، وكـانت درجـة غلـان هذا المحلول أعلى من درجـة غلـان رابع كلوريد الكربون بقــلار  $Y_{-}$  . احــسب الوزن الجزيــشي لهذه المادة، علمـا بأن رابع كلوريد الكربون له  $Y_{-}$  .  $Y_{-}$  .
- $^{\circ}$  احسب الضغط الأسموزى للدم عند درجة الحرارة العادية للجسم ( $^{\circ}$  ال الم  $^{\circ}$  مولارى،  $^{\circ}$   $^{\circ}$   $^{\circ}$  مولاء مولاء مطلقة.

#### أسئلة ومسائل على باب الكيمياء الحرارية

 ۱ ـ عند استخدام مسعر حراری لقیاس کسمیة حرارة احتراق سکر الجلوکوز طبقا للتفاعل التالي:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(g)$$

وضعت كمية من الجلوكوز مقدارها ٣ جم في المسعر، وملئ المسعر بغاز الاكسچين تحت الضغط، ثم وضع المسعر في حمام مائي سسعته ١,٢ كيلو جرام من الماء. فإذا كانت درجة الحرارة الابتدائية ، ١٩،٩ أس، وبدأ التفاعل وانتهى عند درجة حرارة ٥,٥ أس، احسب كمية الحرارة المنطلقة من احتراق واحد صول من الجلوكوز، علما بأن الحرارة النوعية لمادة المسعر هي ٢,٢١ كيلو چول / درجة مئوية، وأن الوزن الجزيئي للجلوكوز هو ١٨٠.

٢ ـ احسب كمية الحرارة المسطلقة عند تفاعل ٣٦,٠ جم من الألومنيوم مع وفرة
 من أكسيد الحديد طبقا للتفاعل التالى:

2 Al (s) + Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub> (s) 
$$\longrightarrow$$
 2 Fe (s) + Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> (s)

علما بأن  $\Delta H = - \Lambda$  كيلو چول.

والوزن الذرى للألومنيوم = ٢٧ .

٣ \_ إذا أعطيت التفاعلات الكيميائية الحرارية التالية:

$$4 \text{ NH}_3 \text{ (g)} + 3 \text{ O}_2 \text{ (g)} \longrightarrow 2 \text{ N}_2 \text{ (g)} + 6 \text{ H}_2 \text{O(l)} \quad [\Delta H = -1531 \text{ KJ}]$$

$$N_2O(g) + H_2(g) \longrightarrow N_2(g) + H_2O(l)$$
 [ $\Delta H = -367.4 \text{ KJ}$ ]

$$H_2(g) + H_2(g) \longrightarrow H_2(g)$$
  $[\Delta H = -285.9 \text{ KJ}]$ 

احسب °ΔH للتفاعل التالي:

$$2 \text{ NH}_3 (g) + 3 \text{ N}_2 O (g) \longrightarrow 4 \text{ N}_2 (g) + 3 \text{ H}_2 O (l)$$

إذا أعطيت التفاعل التالى:

$$Fe_2 O_3(s) + 3 CO(g) \longrightarrow 2 Fe(s) + 3 CO_2(g)$$

وعلمت أن حرارة التكوين القياسية (" $\Delta H_f$ ) لكل من  $CO_2$ ،  $CO_3$ ،  $CO_4$ ) مي: –  $CO_4$  كيلو چول / مول،  $CO_5$  ميال جول / مول، على الترتيب، فما هي  $\Delta H_5$  لهذا التفاعل؟

٥ ـ في التفاعل التالي:

$$B_2H_6(g) + 6H_2O(g)$$
 2  $H_3BO_3(s) + 6H_2(g)\Delta H^\circ = -493.4 KJ$ 

احسب  $^{\circ}H_3BO_3$  (g) إذا علمت أن  $^{\circ}AH_f$  لكل من  $^{\circ}H_3BO_3$  (g) أحسب  $^{\circ}AH_f$  لكل من  $^{\circ}H_3D(1)$  كيلو چول / مول، و–  $^{\circ}AH_2D(1)$  كيلو چول / مول على الترتيب.

٦ .. باستخدام قيم طاقات الروابط التالية:

احسب حرارة التكوين القياسية (" $\Delta H_f$ ) لغاز ( $N_2H_4$ ) طبقا للتفاعل التالى:

$$N \equiv N (g) + 2 H - H (g)$$
 $H - N - N - H (g)$ 
 $H H$ 
 $H H$ 
 $U = U + 2 H$ 
 $U$ 

$$C - H (414 KJ)$$
 ;  $C = N (879 KJ)$ 

N - H (389 KJ)

: احسب 
$$\Delta H^{\circ}$$
 للتفاعل التالى  $\Delta H^{\circ}$   $H$   $H$   $H$   $C \equiv N (g) + 2 H - H (g)  $\longrightarrow$   $H$   $C$   $C$   $H$   $H$   $H$   $H$   $H$   $H$$ 

120

# اسئلة ومسائل على باب الديناميكا الحرارية

إذا كانت حرارة احتراق الشان عند حجم ثابت عند ٢٥ أس هي - ٨٨٥,٤
 كيله جول/ مول. احسب (ΔΗ) لهذا التفاعل.

$$CH_4(g) + 2 O_2(g)$$
  $\longrightarrow$   $CO_2(g) + 2 H_2O(l)$ 

٢ \_ احسب كلا من (ΔE°)، (ΔH°) للتفاعل التالى:

$$OF_2(g) + H_2O(g) \longrightarrow O_2(g) + 2 HF(g)$$

 $H_2O$  ،  $OF_2(g)$  لكل من ( $\Delta H_f^\circ$ ) لكل من ( $F_2O$  ،  $OF_2(g)$  كا نام ( $F_3O$ ) با نام ،  $F_3O$  ،  $F_3O$  ،  $F_3O$  ،  $F_3O$  كيلو چول/ مول، و $F_3O$  ،  $F_3O$  كيلو چول/ مول على الترتيب.

٣ \_ إذا أعطيت التفاعل:

$$B_2H_6(g) + 3 O_2(g)$$
  $\longrightarrow$   $B_2O_3(s) + 2 H_2O(l)$ 

وكانت (°ΔE) لهذا التفاعل تساوى – ٢١٤٣,٢ كيلوچول / مول:

أ\_ احسب (ΔH°) لهذا التفاعل.

ب \_ احسب. حرارة التكوين القياسية ( $\Delta H_f^*$ ) لغاز  $B_2H_6$  إذا كانت حرارة التكويس القياسيية ( $\Delta H_f^*$ ) لكل من ( $B_2O_3$ ) ( $B_2O_3$ ) هى: - \tag{4.50} كيلو چول / مول، و-  $B_2O_3$  كيلو چول / مول على الترتيب.

### ٤ \_ احسب (ΔG°) للتفاعل التالى:

$$2 \text{ NO (g)} + O_2 (g) \longrightarrow 2 \text{ NO}_2 (g)$$

اذا كانت ( $^{\circ}AH_{f}^{\circ}$ ) لكل من  $^{\circ}NO_{2}$  هي:  $^{\circ}A1, A2$  كيلو چول / مول، و $^{\circ}A7, 79$  كيلو چول/ مول.

- ب \_ إذا كانت حرارة التكويـن القيـاسيـة ( $\Delta H_f^{\circ}$ ) لمركب (G) A هـ V كيلو چول/ مول، احسب التـغير فى طاقة التنشيط الحرة القـياسية للتكوين ( $\Delta G_f^{\circ}$ ) لهذا المركب.

٦ - إذا أعطيت التفاعل:

وكانت (°ΔS) لهذا التفاعل تساوى ۲۸۰ چول/ درجة مطلقة، (°ΔH) تساوى ۱۷۷ كيلو چول عند ۲۵س.

أ .. هل هذا التفاعل تفاعل تلقائي عند ٢٥ س؟

ب\_ احسب (ΔG°) عند درجة حرارة ۵۰۰من.

جـ مل التفاعل تفاعل تلقائي عند ٥٠٠ مس أم لا؟

 ٧ ـ إذا كانت قسيمة (ΔΗ°) = ۴۷,۶ كيلو چول، (ΔS°) = ۱۱۱ چول/ درجة مطلقة عند ۲۵س وواحد جو، لتبخير الكحول المثيلى.

CH<sub>3</sub> OH (I) CH<sub>3</sub> OH (g)

وإذا كانت ( $\Delta G$ ) = 0 عند حالة الانزان عند درجة غليان هذا الكحول، احسب درجة غليانه.

#### أسئلة ومسائل باب الاتزان الكيميائي

۱ \_ إذا كانت تركيزات المواد في التفاعل الكيميائي التالي عند حالة الاتزان: 
$$N_2O_4(g)$$
 \_\_\_\_\_\_ 2  $NO_2(g)$ 

هی کما یلی: 
$$[N_2O_4] = N_1 \times 1 \cdot 1^{-1}$$
 مول / لتر

احسب ثابت الاتزان K.

٢ ـ في تفاعل التحلل التالى:

إذا بدأنا بواحد مول من ON CI عند ٥٠٠ درجة مطلقة فى إناء مسعته واحد لتر، وعند حمالة الانزان وجمد أن ٩٪ من الغاز قمد تحلل إلى المواد الناتجة، احسب ثانت انزان هذا التفاعل عند ٥٠ درجة مطلقة.

#### ٣ \_ في التفاعل:

$$2 SO_2(g) + O_2(g) = 2 SO_3(g)$$

#### أ ـ إذا كان ثابت الانزان k للتفاعل:

$$H_2(g) + I_2(g) = 2 HI(g)$$

يساوى 0.5.0 عند 0.5.0م. وإذا وضعت كمية من الغاز  $H_1$  في إناء سعته واحمد لشر حتى وصل إلى حالمة الانزان، احسب تركيـز كل من  $H_2\left(g\right)$ ، الموجودة في حالة انزان مع 0.0، مول / لتر من غاز  $H_1$ .

٥ \_ إذا كان ثابت الاتزان K للتفاعل:

$$2 SO_3(g) = 2 SO_2(g) + O_2(g)$$

يساوى ٢٧١. • مول / لتر عند ١١٠٠ درجــة مطلقة، احسب Kp لهذا التفاعل عند هذه الدرجة.

#### ٦ \_ احسب ثابت الاتزان K للتفاعل التالي:

$$N_2(g) + 3 H_2(g) = 2 NH_3(g)$$

عند ٥٠٠مُس إذا كـــان ثابت الاتزان الضـــفطى Kp × ١٠٥٠ × ١٠٠٠ جو <sup>-٢</sup> عند نفس درجة الحرارة.

: ان المناس للتفاعل  $K_{\mathbf{P}}$  عند V ان التفاعل V د التفاعل V

هو ١٦٧, ٥ جو. احسب الضغط الجزئي لغاز أول أكسيد الكربون CO الموجود في حيالة الانزان إذا كان الضغط الجيزئي لغاز ثاني أكسيد الكربون وCO2 هو ١, ٠ جو.

. إذا كان ثابت الاتزان الضغطى Kp عند ١٠٠٠م للتفاعل . ^ ١٠٠٠ أم للتفاعل . FeO (s) + CO (g) \_\_\_\_\_\_ Fe (s) + CO₂ (g)

هو ۴۰.۶۰، عند وضع كمية وفيرة من (FeO (s) مع غاز أول أكسيد الكربون تحت ضغط واحد جو فى إناء عند ۱۰ أس. احسب ضغط كل من أول أكسيد الكربون وثانى أكسيد الكربون عند حالة الانزان.

٩ ـ اكتب ثابت الاتزان K لكل من التفاعلات التالية:

$$2 \text{ H}_2\text{S (g)} + \text{CH}_4 \text{ (g)} \longrightarrow \text{CS}_2 \text{ (g)} + 4 \text{ H}_2 \text{ (g)}$$

$$2 \text{ NO}_2 \text{ (g)} \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_4 \text{ (g)}$$

$$2 \text{ NO (g)} \longrightarrow \text{N}_2 \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)}$$

١٠ إذا وضع مخلوط يتكون من واحد مول من غاز CO، وواحد مول من بخار الماء (P<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O) في إناء سعته ١٠ لتر عند ١٠٠ درجة مطلقة، ووجد عند بلوغ حالة الاتزان، ٦٦٥ ، مول (Q<sub>2</sub> (g)، و٢٥٥ ، مول من (Q) نتيجة للتفاعل التالي:

$$CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$$

أ .. احسب تركيز كل من الغازات الأربعة عند حالة الاتزان.

ب \_ احسب ثابت الاتزان K عند ٨٠٠ درجة مطلقة.

جـ احسب ثابت الاتزان الضغطى Kp لهذا التفاعل عند نفس هذه الدرجة.



# أسئلة ومسائل على باب الاتزان الأيوني

- ١ ـ محلول ١, ١ مولارى من حمض أستبك (CH<sub>3</sub> COOH) يتأين بنسبة ١,٣٤ / عند ٢٥أس. احسب ثابت تأين هذا الحمض.
- ر احسب ترکیز جمیع الأنواع "species" الموجودة فی محلول ۰٫۱ مولاری من حمض الستروز  $HNO_2$  عند 7س، علما بأن ثابت هذا الحمض هو  $7.0 \times 1.0$  من  $7.0 \times 1.0$
- $^{\prime\prime}$  \_ احسب ترکیز جمیع الانواع الموجمودة فی محلول ۱ مولاری من حمض  $^{\prime\prime}$  و اسپیك عند  $^{\prime\prime}$   $^{\prime\prime}$  ، علما بأن ثابت تأین الحمض هو  $^{\prime\prime}$  ،  $^{\prime\prime}$  ،
- ۵ ـ احسب تركينز كل من [H+]، [OH] في منحلول ۲۰,۰۰ منولاري من حمض الهدروكلوريك.
- ٦ ـ احسب تركيـز كل من [H<sup>+</sup>]، [OH] قى محلـول ٠,٠٠٥ مولارى من هدروكسيد الصوديوم.
- ، احسب الرقم الهدروچيتي pH لمحلول  $\cdot$  ,  $\cdot$  مولاري من أيون الهدروچين  $\dot{V}$
- ٨ ـ احسب الرقم الهدروچيني pH لمحلول يصل فيه تركينز أيون الهدروكسيد
   [OH] إلى ٠٠,٠٣ مولاري.
  - ٩ \_ احسب تركيز أيون الهدروچين [H H لمحلول رقمه الهدروچيني ٢٠,٦ .
- ١٠ إذا كان الرقم الهدروچيني لمحلول ٠٠ صولارى من حمض ضعيف HX
   يساوى ٣٠ . احسب ثابت تأين هذا الحمض Ka .
- ۱۱ \_ احسب تــركيز أيون الــهدروچين [+H] لمحلول ۱, ۰ مولارى مــن حمض أسيتيك فى وجود 10, ٠ مول من أسيتات الصوديوم CH<sub>3</sub> COONa، علما بأن ثابت تأين حمض أسيتيك هو ۱,۸ × ۱۰<sup>-۵</sup>.
- ۱۲ ــ احسب تركيز أيون الهــدروكسيد [OH] في محلول محضر بإذابة ۰٫۰۲ مودريد الأمــونيـوم NH4 Cl مل من ۲۰٫۰۰ مولاري من

- مدروكسيد الأصونيوم، علما بأن ثابت تأين القاعدة الضميفة  $NH_4$  OH مو  $^{-9}$ .  $^{-1}$  .  $^{-9}$
- ۱۳ احسب تركيز كل من ملح السيانات وحميض السيانيك الذي يلزم لتحضير محلول منظم منهما رقصه الهدروچيني ۳٫۵ . (ثابت تأين حمض السيانيك = ۲،۲ × ۱٫۲ \*).
- 18 عين الرقم الهدروچينی pH لمحلول محيضر بخلط  $10^{11}$  مل مين محلول  $10^{11}$  مولاري من  $10^{11}$  مولاري من حمض الهدروكلوريك، و  $10^{11}$  ميل من  $10^{11}$  مولاري من الأنيلين  $10^{11}$   $10^{11}$  باعتبار أن الحجم النهائي للمحلول هو حياصل جمعهما معا ويساوي  $10^{11}$  مل. (ثابت التمييز  $10^{11}$  للأنيلين  $10^{11}$   $10^{11}$  .
- $^{1}$  ۱۵ احسب ترکیبز کل من  $[H^{+}]$ ،  $[H_{2} PO_{4}]^{-1}$ ،  $[H_{2} PO_{4}]^{-1}$  [ $H_{3} PO_{4}]$  في محلول ۱ , · من حمض الفوسفوريك  $H_{3} PO_{4}$  .
- ۱۸. ما هو ترکیز کل من  $[H^+]$ ،  $[H^-]$ ،  $[H^-]$  فی محلول  $H_2$ S من ناین الحمض  $H_2$ S من کبریتید الهدروچین  $H_2$ S، علما بان ثابتی ناین الحمض  $H_2$ S، هما  $H_2$ S،  $H_3$ S،  $H_4$ S،  $H_4$ S،  $H_4$ S،  $H_5$ S،  $H_5$ S،  $H_5$ S،  $H_5$ S،  $H_6$ S،  $H_6$
- ۱۷ ـ احسب تركيـز أيون الكبـريتيـد  $[S^2]$  في مـحلول مخـفف من حـمض الهدروكلوريك المشبع بغاز كبـريتيد الهدروچين  $H_2S$  في محلول منظم رقمه الهدروچيني = 2 .
- ۱۸ ـ عين الرقم الهدروچينی pH لمحلول ۱٫۱ مولاری من أسيستات الصوديوم CH<sub>3</sub> COONa علما بأن ثابت ثاين حمض أسينيك = ۱٫۸ × ۱۰<sup>۵</sup>.
- ۱۹ \_ احــسب الرقم الـهـدروچـينى pH لمحلول T, مــولارى من كـلوريد الامونيوم، علما بأن ثابت تأين هدروكـــيد الامونيوم  $T_{\rm A}=NH_4$   $\times$  ۱٫۸ =  $T_{\rm A}$
- ۲۰ ـ احسب الرقم الهدروچینی  $_{\rm LP}$  محلول ۰، من کبریتید الصودیوم  $_{\rm Na_2S}$  علما بآن ثابتی تأین حمض  $_{\rm LP}$  هما  $_{\rm LP}$  + ۱، ۱ × ۱، ۱ =  $_{\rm LP}$  هما  $_{\rm LP}$  +  $_{\rm LP}$  المحلول  $_{\rm LP}$   $_{\rm LP}$  المحلول ما  $_{\rm LP}$

### أسئلة ومسائل على باب الكيمياء الكهربائية

- ١ ـ احسب كمية النحاس التي تترسب على الكاثود، إذا أمر تيار شدته ٧٥ .
   أمبير في محلول مائي من كبريتات النحاس لمدة عشر دقائق.
- ٢ ـ أ ـ احسب حسجم كمية غاز الاكسمين المتصاعد عند الانود في التسجرية السابقة، عند ظروف قياسية من الضغط ودرجة الحرارة STP.

ب - إذا استخدم ۱۰۰ مل من محلول واحد مـولارى من كبريتات النحاس
 في التجربة السابقة، احسب تركيز أيون الهدروچين [<sup>+</sup>H] عند نهاية تجربة
 التحليل الكهربائى، مع الاخذ في الاعتبار أن التفاعل عند الانود هو:

 $2 H_2O \longrightarrow 4 H^+ (aq) + O_2 (g) + 4 e^-$ 

٣ ـ أ ـ ما هى كمية النحاس المترسبة على الكاثود عند التحليل الكهربائي لمحلول
 كبريتات النحاص في نفس الزمن الذي رسب فيه واحد جرام من الفضة في
 خلية متصلة على التوالى مع خلية كبريتات النحاص؟

 ب - إذا أمر تيار شدته واحد أميير عند التحليل الكهربائي لمحلول كبريتات النحاس، فما هو الزمن اللازم بالدقائق لترسيب كمية النحاس في المسألة رقم (١).

1 = [ii] عطیت جهد الإلکتبرود (B (E')) کال من (Cl $_2$ / Cl $_3$ )، ( $[L_2/F]$ )، ( $[L_2/F]$ ) باعتبارها  $[L_2/F]$  فولت،  $[L_2/F]$  فولت، ابناغاطلات  $[L_2/F]$  فولت، صفر قولت على الترتیب، حدد ما إذا کیانت التفاعلات التالیة سوف تحدث تلقائیا إذا کانت ترکیزات جمیم المواد هی الوحدة:

$$Cl_2(g) + 2 \Gamma(aq) \longrightarrow 2 C\Gamma(aq) + I_2(s)$$
 (i)

2 Ag (s) + 2 H<sup>+</sup> (aq) 
$$\longrightarrow$$
 2 Ag<sup>+</sup> (aq) + H<sub>2</sub> (g) ( $\rightarrow$ )

٥ \_ احسب قيمة (ΔG°) للتفاعل:

$$2 \text{ Ag (s)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)} \longrightarrow 2 \text{ Ag Cl (s)}$$

إذا أعطيت جهد الإلكترودات التالية:

. فولت، ۱٫۳۵۹ = 
$$Cl_2/Cl^-$$
، فولت، ۲۲۲ – Ag/Ag Cl

٦ ـ احسب (°ΔS) للتفاعل:

2 Ag (s) + Cl<sub>2</sub> (g) 
$$\longrightarrow$$
 2 Ag Cl (s)  $\Delta H^{\circ} = -254.0 \text{ KJ}$ 

استخدم قوانين الديناميكا الحرارية مع ما يتم حسابه من الكيمياء الكهربائية.

 ٧ ـ استخدم نتائج الكيمياء الكهربائية لحساب ثابت انزان التضاعل التالى عند ٧٠٠٠...

 $Fe^{2+}$  (aq) + Ag<sup>+</sup> (aq)  $Fe^{3+}$  (aq) + Ag (s)

إذ أعطيت جهد الإلكترودات التالية:

. قولت، ۷۷۹ = Ag<sup>+</sup> / Ag ، قولت، ۷۷۱ - = Fe<sup>2+</sup> / Fe<sup>3+</sup>

. . إذا علمت أن جهد الإلكترود القياسي  $E^{*}(Ni/Ni^{2+})$  .  $\bullet$ 

. فولت الإلكترود القياسي ( $\operatorname{Cl}_2/\operatorname{Cl}^2$ ) فولت المجلد الإلكترود القياسي

وأعطيت الخلية التالية:

Ni Ni<sup>2+</sup> (0.01 M) | Cl<sup>-</sup> (0.2 M) Cl<sub>2</sub> (1 atm.), Pt . اكتب تفاعل نصف الخلية عند كل قطب.

ب ـ اكتب إشارة كل قطب.

حـ ـ احسب E°cell للخلية .

د \_ احسب الص E° للخلية .

هـ يـ احسب (ΔG) للتفاعل.

و \_ اذكر ما إذا كان التفاعل تلقائيا أم لا.

4 \_ احسب E'cell للخلية:

Sn | Sn<sup>2+</sup> (0.01 M) | Pb<sup>2+</sup> (0.001 M) | Pb

إذا علمت أن جهد الإلكترود القياسى  $E^*$  (Sn / Sn<sup>2+</sup>) . 187 =  $E^*$  (Pb / Pb<sup>2+</sup>) . 177 =  $E^*$  (Pb / Pb<sup>2+</sup>)

ثم اكتب تفاعل الخلية مع حساب قيمة (ΔG) لهذا التفاعل.

. ١٠ ـ إذا كان لدينا التفاعل الكيميائي التالي:

 $Mg(s) + 2H^{+}(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + H_{2}(g)$ 

وكان ۲,۳۶۳ = E°cell قولت.

احسب ترکیـز أیون الهدروچین IH<sup>+</sup>]aq فی الحالیة إذا کـان ترکیز أیون المغنسیوم [-Mg<sup>2+</sup>] فیـها یساوی ۱ مـولار، وضغط غاز الهـدروچین واحد جو، وجهد الحلیة E<sup>\*</sup>cell یساوی ۲٫۰۹۹ فولت.

#### أسئلة ومسائل على باب الكيناتيكية الكيميائية

١ \_ إذا أعطيت التجارب الثلاث التالية الخاصة بالتفاعل

معدل سرعة تكوين C مول/ لتر – ثانية	تركيز [B] مول/ لتر	تركيز [A] مول/ لتر	رقم التجربة
£-1·×V,·	-,10	٠,٣٠	١ ،
Y-1·×Y,A	٠,٣٠	٠,٦٠	٧
*-1·×1,18	٠٢٠	٠,٢٠	

أ .. استنبط من هذه النتائج معادلة سرعة هذا التفاعل.

ب\_ احسب ثابت سرعة التفاعل (k).

ج\_ احسب رتبة هذا التفاعل (n).

د\_احسب عمر النصف لهذا التفاعل (t1/2).

٢ \_ في التفاعل أحادي الرتبة التالي:

$$C_2H_5 Cl(g) \longrightarrow C_2H_4(g) + HCl(g)$$

كان ثابت سرعة هذا التنفاعل  $^{-1}$   $^{-1}$   $^{-1}$  ثانية  $^{-1}$  عند  $^{-1}$  درجة مطلقة. فإذا أجربت تجربة وكان التركيز الابتدائي للغاز  $C_2H_5$  (1 مول/ لتر: مول/ لتر:

أ ـ احسب تركيز C2H5 Cl بعد ١٢٥ ساعة.

ب \_ احسب (t1/2) لهذا التفاعل.

جـ ـ احسب الزمن اللازم بالساعات ليسصيح مركيز  $C_2H_5$   $C_1H_2$  مساويا  $C_2H_3$  مساويا  $C_2H_3$ 

٣ - في التفاعل التالي:

2 A + B → C

 $.k[A]^2 = وجد أن معدل سرعته$ 

ووجد أن ثابت سرعة التفاعل  $x = 0.7 \times 1^{-9}$  مول / لتر \_ ثانية عند  $x = 0.7 \times 1^{-7}$  مبول / لتر \_ ثانية عند  $x = 0.7 \times 1^{-7}$  مبول / لتر \_ ثانية عند  $x = 0.7 \times 1^{-7}$  مبول .

أ\_ما هي طاقة التنشيط Ea لهذا التفاعل؟

ب \_ ما هي رتبة هذا التفاعل؟

. احسب قيمة  $(t_{1/2})$  إذا كان تركيز  $(A_1) = 1$  مول / لتر

إذا كان تفاعل الستحلل لحامس أكسيـد النتروچين N2O<sub>5</sub> يتبع الرتبة الأولى
 كيناتيكيا:

أ \_ اكتب معادلة سرعة التفاعل.

ب \_ إذا كانت قيمة  $(t_{1/2})$  عند ٤٥م تساوى ٢١٫٨ دقيقة، احسب ثابت سرعة التفاعل k بالثانية  $^{-1}$  .



#### العناصرالكيميائية

Element	العند الذرى	الوزن الذرى	jej	rı .	العنصر
Hydrogen	,	1,٧٩٧	Н	يد	الهدروجين
Helium	٧	£,Y%	He	هی	الهليوم
Lithium	٣	1,481	Li	اث	ليثيوم
Berylium	£	1,-177	Be	یی	بريليوم
Boron	٥	1+,411	В	ب	بورون
Carbon	3	17,-1110	С	2	كريون
Nitrogen	٧	18, ****	N	ن	نتروچين
Oxygen	Α	10,9998	О	1	أكسجين
Fluorine	٩	14,9948	F	فال	هنور
Neon	1.	Y+,1V9	Ne	نن	نيون
Sodium	11	44,444	Na	ص ا	صوديوم
Magnesium	14	75,700	Mg	10	مفنسيوم
Aluminium	18	Y1,4A	AJ	fe.	الومنيوم
Silicon	18	7A-,AY	Si	ا س	سليكون
Phosphorus	10	Y+,4YFA	P	أقو	فوسفور
Sulphur	17	77,-18	S	کب	كبريت
Chlorine	17	40,504	CI	کل	كلور
Argon	1A	79,90	Ar .	جو	ارجون
Potassium	19	79,1-7	K	بو	بوتاسيوم
Calcium	٧.	£+,+A	Ca	IS	كالسيوم
Scandium	41	22,40	Sc .	il.	سكانديوم
Titanium	77	£Y,4•	Ti	تت	تيتانيوم
Vanadium	77	0+,984	v	là	فناديوم
Chromium	37	227, 10	Cr	کر	كروم
Manganese	40	ATP, 30	Mn	من	منجنيز
Iron	77	00,A\$V	Fe	2	حسيد
Cobalt	17	PY77, A0	Co	کو.	كويلت

# تابع العناصر الكيميائية

Element	العدد النزى	الوزن الذرى	j	الزا	العنصر
Nickel	YA	0A,V1	Ni	نی	نيكل
Copper	14	٦٣,0٤	Cu	نح	تحاس
Zinc	r.	79,77	Zn	ż	خارصین (زتك)
Gallium	71	19,77	Ga	جا	جاليوم
Germanium	77	٧٧,0٩	Ge	جر	جرمانيوم
Arsenic	77	VE,4717	As	ز	زرنيخ
Selenium	37	VA,47	Se	u	سلينيوم
Bromine	40	V4,4+4	Br	یر	بروم
Krypton	m	AT,A+	Kr	کن	کریبتو <i>ن</i>
Rubidium	77	A0,2Y	Rb	بيد	روبيديوم
Strontium	YA	AV, TY	Sr	سر	سترونشيوم
Yttrium	174	AA,4+0	Y	تر	إيتريوم
Zirconium	٤-	41,14	Zr	کز	زركونيوم
Niobium	13	47,4-4	Nb	نيب	نيوبيوم
Molybdenum	24	90,98	Mo	مو	موليدنوم
Technetium	28	44,4-4	Tc	تك	تكنشيوم
Ruthenium	11	1-1,-٧	Ru	ڪين	روتينيوم
Rhodium	10	1-7,4-0	Rh	هر	روديوم
Palladium	£7	1-7,1-	Pd	بك	بالديوم
Silver	٤٧	1-7,47	Ag	ف	فضة
Cadmium	£Α	117,5-	Cd	کد	كادميوم
Indium	£9	118,47	ln	ď.	إنديوم
Tin	ø.	114,74	Sn	ق	قصدير
Antimony	01	171,70	Sb	ئت	انتيمون
Tellurium	70	147,1.	Te	تلر	تلوريوم
Iodine	<b>9</b> T	177,4+88	1	ی	يود
Xenon	61	171,70	Xe	نز	زينون

# تابع العناصر الكيميائية

Element	العدد الذرى	الوزن الذرى	الزمز		العنصر
Cesium	00	177,4+0	Cs	سز	سيزيوم
Barium	10	۱۳۷,۳٤	Ba	با	باريوم
Lanthanum	٥٧	144,41	La	3	لانثانوم
Cerium	٥٨	11.11	Ce	سی	سيريوم
Praseodymium	09	12.,9.4	Pr	يس	براسودميدم
Neodymium	٦٠	188,78	Nd	نيو	نيوديميدم
Promethium	11	110,0	Pm	بم	برومثيوم
Samarium	77	100,00	Sm	سم	سماريوم
Europium	75"	101,47	Eu	ٰیب	يوروبيوم
Gadolinium	78	107,70	Gd	جد	جادولنيوم
Terbium	70	104,478	Tb	تب	تربيوم
Dysprosium	77	177,000	Dy	سب	ديسبروزيوم
Holmium	٦٧	178,48	Но	هو	هوليوم
Erbium	7.4	177,571	Er	یر	اربيوم
Thulium	79	174,478	Tm	ثم	ثوليوم
Ytterbium	٧.	1VT, • £	Yb	يتر	إيتربيوم
Lutecium	٧١	175,97	Lu	ٹس	لوتسيوم
Hafnium	٧٢	174,59	Hf	هف	هفنيوم
Tantalum	· VT	14. ,484	Ta	G	تنتالوم
Tungsten	V£	۱۸۳,۸۵	W	9	تنجستن
Rhenium	Vo	147,4	Re	نيم	رينيوم
Osmium	V1	19.,4	Os	مز	اوزميوم .
Iridium	vv	197,7	Ir	34	إريديوم
Platinum	VA	190,-9	Pt	بل	بلاتين
Gold	V4	197,977	Au	3	ذهب
Mercury	۸۰	700,09	Hg	بق	زئبق
Thallium	۸۱	T+E,TV	TI	ڎڶ	ثاليوم

تابع العناصر الكيميائية

	T	1	1	7
Element	العدد الذرى	الوزن الذرى	الزمز	العنصر
Lead	AY	Y+V,14	Pb ,	رصاص
Bismuth	AY	Y+A,9A+	Bi بز	بزموت
Polonium	Α£	*1.,.	بان Po	بولونيوم
Astatine	۸٥	711,0	ست At	استاتين
Radon	Α٦	777,•7	نر Rn	رادون
Francium	AV	***,*	فر Fr	فرنشيوم
Radium	AA	307.,777	Ra .	راديوم
Actinium	49	777,-	Ac عدت	اكتنيوم
Thorium	4.	177,-781	ثو Th	ثوريوم
Protactinium	41	171,.709	Pa بکت	بروتكنيوم
Uranium	44	754,45	U يو	بوراتيوم
Neptunium	15	YTV, - EAT	نب Np	نبتونيوم
Plutonium	48	757,0	Pu بنو	بلوتونيوم
Americium	10	757,0	Am n	امريشيوم
Curium	41	757,.	Cm کم	کیوریوم
Berkelium	10	757,-	Bk بك	بركليوم
Californium	44	Y£0,.	کف Cf	كاليفورنيوم
Einsteinium	99	Y02,-	ين Es	أينشتينوم
Fermium	1	Ya£,.	Fm فم	فرميوم
Mendelevium	1-1	Y0A, .	Md منف	مندلفيوم
Nobelium	1.7	Y01,.	نو No	توبليوم
Lawrencium	1.0	41.,.	Lr 1	الورنشيوم الم
Unilquadium	1+2	Yav,.		أونيلكويديوم
Unilquintium	1.0	410.0		أوتيلكونتيوم
Unnilsexium	1.7	*1 <b>*</b> ,•		أوتيلسكسيوم
Element 107	1.4	*, ***		عنصر ۱۰۷

1999 / 1979	رقم الإيداع
977 - 10 - 1217 - 7	I. S. B. N الترقيم الدولي



أ. د أحمد مدحت إسلام

- « دكتوراه في الكيمياء العضوية من جامعة جلاسجو عام ١٩٥٨.
- عمل وكيلا لكلية هندسة الأزهر من ١٩٦٨ . ١٩٧٠.
   عميدا لكلية علوم الأزهر من ١٩٧٠ . ١٩٧١ ورئيسا لقسم الكينيَّة بها حتى ١٩٨٥، وما زال أستاذا متضرعًا بها.
- \* قيام بنشير اكتشر من ١٠٠ بحث في المجالات المبالية المتخصصة."
  - » أشرف على ٢٠٠ رسالة ماچستير ودكتوراه.
    - » اشرف على ٢٠٠ رساله ماچستير ودعور » عضو الجمعية الكيميالية المصرية.
      - » عضو الجمعية الكيميائية بلندن.
        - \* عضو مجمع اللغة العربية.
        - \* عضو الأكاديمية المسرية للعلوم.
- عضو مجلس العلوم الأساسية بأكاديمية البحث العلمى والتكنولوجيا.
  - \* عضو الجمع العلمى الصرى.
  - عضو اللجئة الدائمة لترقية الأساتذة.

- د عضارة
   د كتوراه في الكيمياء الفيزيائية من جامعة ماريلاند.
   امريكا ۱۹۷۰.
- استاذ بكلية العلوم بنين. جامعة الأزهر منذ عام ١٩٨١.
   أستاذ زائر بجامعة الملك عبد العزيز بجدة الملكة العربية السعوبية ١٩٨٧ - ١٩٨٢ - ١٩٨٧.
- استاذ زائر بجامعة أوكلاهوما في الفترة ۱۹۷۳. وبجامعة ميتشجان ۱۹۷۷: ثم بجامعة أوكلاهوما ثانية صيف ۱۹۸۷ بالولايات المتحدة الأمريكية.
- مجال التخصص: الدراسات الديناميكية والديناميكا الحرارية للتضاعبلات السرومة في المحاليل، دراسات لمعليات التأكل في الأحماض الاتحاد الأيوني وعمليات المسلة في المحاليل.
  - أشرف على ثلاثين رسالة ماچستير ودكتوراه.
- ثه أربع مؤلفات في مجال الكيمياء الفيزيائية والبيئة
   والعامة، وله أكثر من مائة بحث منشور في مجالات علمية
   محلية وعالية متخصصة.

# هذا المجتاب

ينضمن الكتاب عرضا وافيا للمادة في حالاتها الغازية والسائلة والجامدة، مع تركيز خاص على الغازات من قوانين وعلاقات وخواص، التي ستساعد الطالب الجامعي في تفهم الكثير من موضوعات الكيمسياء الفيزياتية الأخرى التي سوف نستعرضها في هذا الكتاب.

كما اشتمل الكتباب على دراسة تفصيلية لكل من الاتران الكيميائي وقوانينه والعوامل المؤرّة بعد موركانت الاترانات غازية أو خليطا من المناز والسائل أو الغاز والجاهد. كما تم تطبيق ذلك على الاترانات الايونية وأمديها في مجال الكيمياء الحرارية والديناميكا الحرارية وتطبيقاتها المناطقة عامة والتحليقاتها المناطقة وتطبيقاتها المناطقة والمناطقة المناطقة والمناطقة المناطقة والمناطقة المناطقة والمناطقة المناطقة الكتابية والمناطقة الكتابية المناطقة والكيمية والنو واست والمناطقة المناطقة المناطقة المناطقة المناطقة الكتابية المناطقة والمناطقة الكتابية والمناطقة والمناطقة والمناطقة على المناطقة الكتابية والمناطقة المناطقة المناطقة المناطقة والمناطقة المناطقة والمناطقة المناطقة المناطقة والمناطقة المناطقة والمناطقة المناطقة والمناطقة والمناطقة المناطقة والمناطقة والم

والمتحرى العلمي يخدم قطاعًا طلايا كيرا للدارس، في كلبات المؤرم والتربية والهندسة والزراعة وإعداديات طب وصيدلة وأسنان. ولقد روعي أن تكون اللغة العربية سهلة والأسلوب العلمي بسيط.